

SÉRIE A, N° 306
N° D'ORDRE
962.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. René METZNER,

Préparateur à la Faculté des Sciences.

- 1^{re} THÈSE. — SUR QUELQUES COMPOSÉS DU SÉLÉNIUM ET DU TELLURE.
2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 22 juin 1898, devant la Commission d'Examen.

MM. TROOST, *Président.*
LIPPMANN, *Examinateurs.*
DITTE, }

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES
DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1898

SÉRIE A, N° 306

N° D'ORDRE

962.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. René METZNER,

Préparateur à la Faculté des Sciences.

1^{re} THÈSE. — SUR QUELQUES COMPOSÉS DU SÉLÉNIUM ET DU TELLURE.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 29 juin 1898, devant la Commission d'Examen.

MM. TROOST, *Président.*
LIPPMANN, } *Examineurs.*
DITTE, }



PARIS,

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES
DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1898

UNIVERSITÉ DE PARIS.

FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS.

	MM.	
Doyen.....	DARBOUX, Professeur...	Géométrie supér.
Professeur honoraire..	HERMITE.	
	DE LACAZE-DUTHIERS.	Zoologie, Anatomie, Physiol. comparée.
	TROOST	Chimie.
	FRIEDEL.....	Chimie organique.
	LIPPMANN.....	Physique.
	HAUTEFEUILLE	Minéralogie.
	BOUTY.....	Physique.
	APPELL.....	Mécanique rationn.
	DUCLAUX.....	Chimie biologique.
	BOUSSINESQ.....	Calcul des probabi- lités, Physique ma- thématique.
	PICARD	Analyse supérieure et Algèbre supér.
Professeurs.....	POINCARÉ.....	Astronomie mathé- matique et Méca- nique céleste.
	YVES DELAGE.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. comparée.
	BONNIER.....	Botanique.
	DASTRE.....	Physiologie.
	DITTE.....	Chimie.
	MUNIER-CHALMAS	Géologie.
	GIARD	Zoologie, Évolution des êtres organisés.
	WOLF.....	Astronomie phys.
	KOENIGS.....	Mécanique phys. et expérimentale.
	VÉLAIN	Géographie phys.
	GOURSAT.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	CHATIN	Zoologie, Anatomie, Physiol. comparée.
Professeurs adjoints..	PELLAT.....	Physique.
	PUISEUX.....	Mécanique et Astro- nomie.
Secrétaire.....	FOUSSEREAU.	

A

MONSIEUR ALFRED DITTE,

MEMBRE DE L'INSTITUT.

Témoignage d'inaltérable et respectueuse
affection.

A

LA MÉMOIRE DE MON PÈRE.

PREMIÈRE THÈSE.

SUR QUELQUES COMPOSÉS

DU SÉLÉNIUM ET DU TELLURE.

INTRODUCTION.

Le sélénium et le tellure ont été placés par Dumas dans un même groupe naturel, en tête duquel sont l'oxygène et le soufre. Le présent Travail a été entrepris, à l'origine, pour examiner quelques propriétés du tellure : comme, chemin faisant, je constatais des différences capitales entre les composés du tellure et les composés correspondants du soufre, je fus amené à examiner les corps que j'étudiais précisément au point de vue de cette différence. Seulement, au lieu de prendre pour point de comparaison les composés du soufre, je pris ceux du sélénium qui sont moins bien connus et qui m'ont amené en même temps à confirmer l'analogie de celui-ci avec le soufre.

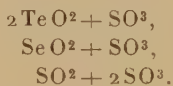
On base habituellement le rapprochement du tellure et du soufre sur la considération des hydrogènes telluré et sulfuré, en se fondant surtout sur l'analogie des formules ; car l'arsenic et l'antimoine se combinent aussi à l'hydrogène pour donner des composés d'une stabilité comparable à celle des premiers.

Pour éclairer, sinon pour décider la question, il convient d'examiner des composés du sélénium et du tellure obtenus avec des corps appartenant à des familles natu-

relles différentes; je me suis adressé aux combinaisons avec l'oxygène, les haloïdes et l'azote.

I. *Composés oxygénés.* — L'acide tellureux a des propriétés acides faibles; au contraire, il se combine avec les acides avec un dégagement de chaleur considérable.

J'ai pris, comme exemple de ces combinaisons, le sulfate : celui-ci a une stabilité comparable à celle du sulfate de zinc, quoique un peu plus faible, en sorte qu'il constitue le meilleur composé dans lequel il convient de faire entrer le tellure pour en effectuer le dosage. Au contraire, le sulfate d'acide sélénieux que j'ai préparé se décompose facilement, venant se placer entre le sulfate d'acide tellureux et celui d'acide sulfureux de Rose. Les trois corps ont d'ailleurs des formules différentes qui sont les suivantes :



Avec le degré d'oxydation suivant, l'ordre des trois corps ne reste plus le même, et si le sélénium se montre proche voisin du soufre, le tellure s'en écarte absolument.

Les anhydrides ont des stabilités qui vont en croissant du sélénique, que j'ai montré être endothermique, au tellurique qui résiste au rouge sombre. Leur action sur l'eau est absolument différente, l'anhydride tellurique se dissolvant avec lenteur dans l'eau bouillante, ce qui ne m'a pas permis de mesurer sa chaleur de dissolution.

Passe-t-on aux acides, ils sont aussi différents par leur formule et leur basicité.

J'ai indiqué deux procédés permettant d'obtenir rapidement de grandes quantités d'acide sélénique, et j'ai pu étudier ses hydrates qui sont aussi voisins de ceux de l'acide sulfurique qu'on peut le souhaiter. Même formule, presque même chaleur de formation ou de dissolution.

Avec l'acide tellurique, apparaît un hydrate de formule

différente, correspondant à trois molécules d'eau : c'est celui qui se forme le plus habituellement. Sa chaleur de dissolution est négative et il perd son eau avec la plus grande facilité.

Des acides passe-t-on aux sels, on constate que la chaleur de formation des sélénates est absolument comparable à celle des sulfates; l'action des bases sur l'acide sélénique présentant jusque dans les plus petits détails (formation des sélénates acides) les mêmes particularités qu'avec l'acide sulfurique.

La chaleur de formation des tellurates se montre absolument différente. Les sels correspondants du soufre et du sélénium cristallisent de la même façon; mais, tandis, par exemple, que le sulfate et le séléniate de potasse isomorphes cristallisent facilement anhydres, il m'a été impossible d'obtenir le tellurate neutre de potasse autrement que combiné à une molécule d'eau.

Alors que les sulfates et sélénates donnent naissance à de nombreux sels doubles isomorphes dits *de la série magnésienne*, rien de pareil ne se produit avec le tellure.

Mes essais n'ont pas été plus heureux avec les aluns; je ne sache pas que l'on en connaisse un seul qui renferme du tellure et je n'ai pu en préparer.

II. *Composés haloïdes.* — Les propriétés basiques de l'acide tellureux se retrouvent dans les combinaisons haloïdes du tellure, et j'ai pu combiner ces sels haloïdes avec les hydracides correspondants : avec les composés du sélénium je n'ai rien pu obtenir d'analogue.

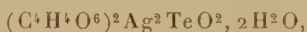
III. *Combinaisons avec l'azote.* — On connaissait des combinaisons du soufre et du sélénium avec l'azote, j'ai cherché à en obtenir avec le tellure : celui-ci donne aussi un azoture.

L'existence de ce composé ne peut constituer une analogie entre les trois corps; on constate, en effet, à mesure que l'on y regarde de plus près, que tous les corps simples

peuvent se combiner à l'azote. L'analogie ne pourrait provenir que d'une similitude, non seulement de formule (les anhydrides sélénique et tellurique en sont la preuve), mais surtout de propriétés; or, l'azoture de tellure comme celui de sélénium est une matière extrêmement dangereuse à manier et dont l'étude est si difficile qu'elle est forcément incomplète.

Il paraît certainement téméraire d'accepter la proposition de Redgers et de rattacher le tellure au groupe du platine, en se basant sur l'isomorphisme de l'osmiate et du tellurate de potasse; d'autre part, on voit qu'il y a de grandes raisons de penser qu'il y a peu d'analogies entre le tellure et le sélénium. Sans doute les tellurates sont encore bien mal connus, mais on ne peut s'empêcher de remarquer que, même en dehors d'eux, pas un seul cas d'isomorphisme entre les composés du sélénium et du tellure n'est connu. Sans exagérer la portée de ce fait, il ne peut être regardé comme sans importance.

On a proposé de rapprocher le tellure de l'antimoine et peut-être du bismuth, en se basant pour le premier sur l'existence des combinaisons avec l'hydrogène et de sulfates formés par les oxydes de tellure, d'antimoine et sur celles du bismuth. Brauner a, en outre, montré l'existence d'un composé renfermant



et qui n'est autre qu'un émétique à base d'argent et de tellure.

Les travaux les plus récents sur la place du tellure dans la classification : ceux de Brauner, de Staudenmaier et de Redgers, ont été entrepris avec l'idée préconçue de trouver pour le poids atomique du tellure une valeur correspondant à la place que lui assigne la loi périodique. Brauner va même jusqu'à affirmer, malgré ses expériences, qui lui donnent pour le tellure un poids atomique plus

élevé que celui de l'iode, que cela tient à ce que le tellure le plus pur que nous sachions préparer renferme au moins deux corps nouveaux qui lui sont mélangés.

Cette hypothèse hasardée que rien ne justifie, ni dans les expériences de Brauner, ni dans celles des savants qui se sont occupés de la question après lui, n'a pas été suivie encore de la découverte des prétendus corps nouveaux qui seraient mêlés au tellure.

J'ai repris la détermination du poids atomique, en opérant sur du tellure cristallisé et en m'entourant de toutes les garanties possibles pour la pureté de ce corps et des composés que j'ai utilisés dans ce but.

Les points que j'ai choisis pour étudier l'histoire du sélénium et du tellure m'ont été signalés par mon maître, M. A. Ditte, qui n'a cessé de me prodiguer les encouragements et de me donner des conseils. J'espère que ce travail aura pu contribuer à appeler l'attention sur les différences considérables qui séparent le sélénium du tellure et peut-être à montrer que l'analogie admise actuellement entre ces deux corps est dénuée de fondement.

L'étude du tellure est très difficile, sans doute à cause de l'état de polymérisation de ses composés; qu'il me soit permis de rappeler, à ce sujet, le mot de Berzélius, qui avait quelque raison de le connaître :

« Je n'ai jamais travaillé substance où il soit plus difficile d'obtenir des résultats constants. »

CHAPITRE I.

PRÉPARATION DE L'ACIDE SÉLÉNIQUE.

Historique. — L'acide sélénique pur est assez difficile à obtenir, surtout quand on veut en préparer une quantité notable. Ce n'est pas cependant que les procédés

manquent : on suit habituellement ceux indiqués par Hauer⁽¹⁾ et par Thomsen⁽²⁾.

Dans le premier procédé, l'oxydation est obtenue en fondant de l'acide sélénieux avec du nitrate de potasse, opération qui ne s'effectue qu'avec des pertes considérables d'acide sélénieux, quelques précautions qu'on prenne, en raison de la grande différence de volatilité des deux substances.

On transforme ensuite le séléniat de potasse en séléniat de chaux, ce qui produit une nouvelle perte de matière, car, le séléniat de chaux étant notablement soluble dans l'eau, on est amené à concentrer la dissolution de séléniat; or celle-ci contient un excès de nitrate de potasse assez considérable, de telle sorte qu'on obtient une masse de séléniat de chaux, toujours mélangé de nitrate de potasse; il faut donc laver abondamment pour se débarrasser de celui-ci, et l'on perd ainsi, d'une manière inévitable, une partie du séléniat de chaux. Enfin il faut effectuer une ébullition avec de l'oxalate de cadmium, opération difficile en présence de l'oxalate de chaux qui se forme, puis précipiter le cadmium par l'hydrogène sulfuré et faire bouillir de nouveau pour se débarrasser de l'excès de gaz : la méthode est très pénible et d'un rendement peu avantageux.

Celle de Thomsen a sur la précédente l'avantage de donner un acide sélénique rigoureusement pur. Elle consiste à transformer l'acide sélénieux en sélénite d'argent, puis à oxyder celui-ci par le brome, jusqu'à obtenir une légère coloration rouge de la liqueur; la dissolution d'acide sélénique ainsi obtenue est bien exempte d'acide sélénieux : c'est le but que poursuivait Thomsen, mais

(¹) V. HAUER, *Jahresb.*, 1860, p. 85.

(²) THOMSEN, *Bulletin de la Société chimique*, t. XIII, p. 311.

elle exige un poids de nitrate d'argent plus de trois fois supérieur à celui de l'acide sélénieux à oxyder; ce qui empêche, comme je l'ai fait, d'oxyder en une seule opération 400^{gr} à 500^{gr} de cet acide.

Oxydation de l'acide sélénieux par l'acide permanganique.

Pour ces différentes raisons, j'ai été amené à essayer l'oxydation de l'acide sélénieux par les permanganates, ou mieux par l'acide permanganique. Les premiers oxydent avec la plus grande facilité l'acide sélénique dissous : avec celui de potasse, par exemple, il se produit du sesquioxyde de manganèse et, si l'on opère en présence d'un excès de permanganate, l'oxydation est complète. La réaction est la suivante, comme il est facile de s'en assurer à l'aide de deux liqueurs titrées :



Si l'on opère en liqueurs étendues, le sesquioxyde de manganèse produit ne se dissout pas dans l'acide sélénique, en sorte que la liqueur obtenue est incolore ou ne présente qu'une légère couleur rosée due au permanganate en excès; en se plaçant dans ce dernier cas, on est absolument certain, d'une part, qu'il ne reste plus trace d'acide sélénieux; qu'il n'y a pas de manganèse dissous, ni à l'état de protoxyde, ni à l'état de sesquioxyde, et, en opérant avec soin, on peut faire en sorte que la teinte rose obtenue corresponde à moins de 1 dix-millionième de permanganate.

On obtient ainsi un mélange de séléniate de potasse avec de l'acide sélénique en excès; pour passer de là à l'acide sélénique pur, on pourrait précipiter la potasse avec de l'acide hydrofluosilicique bien exempt d'acide fluorhydrique; l'opération est parfaitement réalisable, mais elle

devient pénible quand on veut agir sur une masse un peu importante d'acide sélénieux, et elle entraîne des pertes notables d'acide sélénique.

J'ai préféré employer comme oxydant l'acide permanganique lui-même, retiré du permanganate de baryte, avec de l'acide sulfurique titré.

Pour avoir de l'acide sélénique rigoureusement pur, il convient de préparer soi-même le permanganate de baryte, ce qui est aisé en se servant de la méthode indiquée par MM. Rousseau et Bruneau ⁽¹⁾; l'acide qu'on obtient en faisant usage du sel cristallisé du commerce ne renferme cependant que des quantités très faibles d'impuretés.

Un dosage de baryte et une liqueur titrée d'acide sulfurique permettent d'effectuer *exactement* la séparation, ce qui est important à cause de la solubilité du séléniate de baryte. On vérifie que la précipitation est exactement effectuée en prélevant un échantillon qu'on sépare en deux parties égales; on ajoute dans la première de l'acide sulfurique, dans la seconde un sel de baryte, et l'on doit rejeter l'acide permanganique si l'une des deux liqueurs donne au bout de vingt-quatre heures un précipité, si peu important qu'il soit.

Disons en passant que, pour effectuer le dosage de la baryte, il convient de détruire au préalable l'acide permanganique par une ébullition prolongée avec de l'acide chlorhydrique, jusqu'à obtenir une liqueur absolument incolore; si l'on opère autrement, le sulfate de baryte précipité est coloré en rose, couleur dont je n'ai pu le débarrasser par aucun réactif de la voie humide.

Pour oxyder l'acide sélénieux, il ne faut employer que des dissolutions étendues de cet acide; de plus, pour

⁽¹⁾ G. ROUSSEAU et B. BRUNEAU, *Comptes rendus*, t. XCIII, p. 229; 1881.

éviter la formation de séléniate ou de sélénite de protoxyde de manganèse, qui, étant insolubles, occasionneraient la perte d'une partie du sélénium, il convient de verser l'acide sélénieux dans l'acide permanganique, de manière que l'oxydant soit toujours en excès. Quand la décoloration est complète, on sépare avec le filtre une masse volumineuse d'oxyde hydraté de manganèse, qu'on lave à l'eau chaude pour lui enlever tout l'acide sélénique qu'il contient, puis on évapore les eaux de lavage de manière à revenir sensiblement au volume primitif. On constate alors toujours qu'une goutte d'acide permanganique, ajoutée à la liqueur, est décolorée, que celle-ci contient encore, par conséquent, un peu d'acide sélénieux libre ou combiné. On peut s'assurer, d'autre part, qu'elle renferme toujours aussi une proportion variable, mais excessivement faible, de manganèse, introduite surtout pendant la concentration.

Pour se débarrasser à la fois de ces deux matières, on ajoute un peu d'acide permanganique qui oxyde les dernières traces d'acide sélénieux et transforme en même temps le sel de protoxyde de manganèse en sel de sesquioxyde; la liqueur prend alors une teinte extrêmement foncée due à ce dernier sel.

Deux cas peuvent se présenter, suivant les quantités relatives d'acide sélénieux non oxydé et de protoxyde de manganèse que contenait la liqueur; parfois, au bout d'une douzaine d'heures, l'oxyde de manganèse, provenant de la décomposition du sel de sesquioxyde, est complètement séparé; d'autres fois, au contraire, il est nécessaire de chauffer la liqueur presque à l'ébullition pour obtenir ce résultat. On y arrive dans tous les cas en ajoutant une goutte d'acide sélénieux qui détermine la séparation de l'oxyde au bout de quelques instants, tout comme si l'on avait affaire à de l'oxyde colloïdal.

Dans tous les cas on ajoute à la liqueur incolore assez d'acide permanganique pour qu'en la regardant sous une épaisseur de 30^{cm}, elle ait une coloration rose sensible, qui doit persister vingt-quatre heures après : il suffit alors de concentrer pour avoir un acide sélénique bien exempt d'acide sélénieux et renfermant une trace de manganèse non appréciable à la balance.

Le procédé indiqué plus haut pour la séparation du manganèse s'applique dans des conditions qui en font une méthode analytique commode ; en essayant, par exemple, de précipiter le manganèse de son sulfate, j'ai obtenu une précipitation complète de l'oxyde.

Pendant la concentration de l'acide sélénique, la couleur rose disparaît par suite de la destruction de la trace d'acide permanganique qu'il renferme, et la liqueur demeure incolore jusque vers 200° à 210°. Si l'on pousse la concentration plus loin la coloration reparait ; il y a donc, dès cette température, réduction partielle de l'acide sélénique, et c'est une limite supérieure qu'il ne faut pas dépasser si l'on veut obtenir un produit bien exempt d'acide sélénieux.

PRÉPARATION DU SÉLÉNIATE DE CUIVRE.

Électrolyse du séléniate de cuivre. — Le sélénium étant transformé en acide sélénieux dissous, on oxyde celui-ci par un courant de chlore. La réaction qui se produit est la suivante :



elle est exothermique et dégage environ 30^{Cal}.

Il convient de ne pas opérer sur une liqueur trop concentrée ; il ne faut pas dépasser une teneur de 10 pour 100 si l'on veut avoir une oxydation complète. Quand la liqueur a pris une belle teinte jaune, et qu'elle répand une forte

odeur de chlore, on interrompt le courant et l'on constate sur une prise d'essai qu'il ne reste plus d'acide sélénieux. On procède alors à la neutralisation du mélange d'acides sélénique et chlorhydrique, au moyen d'oxyde de cuivre pur provenant de la calcination du nitrate; celui-ci se dissout rapidement en donnant une liqueur d'abord verte, qui devient d'un beau bleu quand la neutralisation est près d'être obtenue. On ajoute enfin de l'oxyde de cuivre précipité du nitrate et parfaitement lavé à l'eau chaude, après qu'on l'a fait bouillir dans de l'eau pour diminuer son volume. Cet oxyde se dissout bien plus rapidement que l'oxyde calciné et l'on arrive, grâce à lui, à neutraliser aisément l'acide sélénique. La dissolution obtenue, mélange de chlorure et de séléniat de cuivre, est évaporée à chaud; elle laisse déposer par refroidissement de beaux prismes de séléniat de cuivre qu'on égoutte, qu'on essuie sur du papier et qu'on purifie par de nouvelles cristallisations effectuées en laissant refroidir des liqueurs saturées à chaud : ce sel étant, comme nous le verrons plus loin, beaucoup plus soluble à chaud qu'à froid.

Le mélange de chlorure et de séléniat prend, à mesure qu'on en sépare ce dernier, une belle teinte vert émeraude; le chlorure de cuivre étant déliquescent, on peut pousser la concentration jusqu'à consistance sirupeuse : la solution ne contient plus alors de séléniat de cuivre insoluble dans le chlorure de cuivre concentré, comme je m'en suis assuré.

Le chlore, qui m'a servi dans ces oxydations, était fourni par un réservoir de fer renfermant ce gaz à l'état liquide; je n'ai donc éprouvé d'embarras d'aucune espèce dans la préparation du séléniat de cuivre. J'ai toutefois pensé qu'il serait plus aisé d'opérer l'oxydation avec le brome et j'ai essayé l'opération dans les mêmes conditions de dilution que pour le chlore,

La réaction qui peut se produire est la suivante :



elle dégage 10^{Cal},4 environ, mais l'oxydation qui se produit partiellement quand on verse de l'eau de brome dans une solution d'acide sélénieux n'est jamais complète, et si l'on ajoute la quantité théorique de brome nécessaire pour oxyder une quantité déterminée d'acide sélénieux, la liqueur reste colorée par du brome en même temps qu'il reste de l'acide sélénieux non oxydé.

Propriétés du séléniate de cuivre. — J'ai profité de la quantité relativement considérable (plusieurs kilogrammes) de séléniate de cuivre que j'ai obtenue pour examiner quelques-unes de ses propriétés.

Solubilité. — Elle varie beaucoup avec la température. J'ai trouvé par exemple dans un litre de solution saturée :

A 15°	257 ^{gr} de séléniate
A 35°	346 »
A 55°	435 »

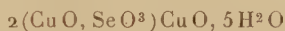
A une température plus élevée, vers 70°, une dissolution saturée de séléniate de cuivre se décompose, comme l'a indiqué Mitscherlich (¹), en laissant déposer une matière verte cristallisée que ce savant n'a pas analysée. Le dépôt est d'autant plus abondant que la liqueur renferme davantage de séléniate, de sorte que pour en obtenir une quantité notable il convient de partir d'une liqueur saturée vers 50°. Cette substance est constituée par de petits prismes clinorhombiques vert clair, transparents et non modifiés. Si on les lave rapidement à l'eau froide, dans laquelle ils sont peu solubles, afin de les débarrasser du séléniate qui les mouille, puis qu'on les sèche, il est facile

(¹) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 2^e série, t. XXXVII.

d'y doser le cuivre (par électrolyse) et le sélénium. J'ai trouvé ainsi :

	I.	II.	Moyenne.
Cuivre.....	31,0	29,9	30,45
Sélénium....	27,0	26,8	26,9

tandis que le séléniate de cuivre renferme seulement 20,9 pour 100 de cuivre. Le rapport du cuivre au sélénium est d'après cela de trois atomes du premier pour un du second : on est donc en présence d'un séléniate basique dont on peut exprimer la composition par une formule telle que $2(\text{CuO SeO}^3)\text{CuO}, n\text{H}^2\text{O}$; la valeur $n=5$ qui donne



correspond très sensiblement au résultat des analyses, puisqu'elle exige théoriquement :

Cuivre.....	31,1
Sélénium	26,7

Le séléniate de cuivre se dissout, surtout à chaud, dans l'acide sélénique étendu de trois à quatre fois son volume d'eau.

Par refroidissement la liqueur laisse déposer des prismes striés bleu pâle dans lesquels j'ai trouvé :

Cuivre.....	20,60
Sélénium	27,0

et qui ont, par suite, la même composition que les cristaux primitifs.

Quand on augmente la quantité d'acide sélénique, les cristaux bleus se transforment en une matière grenue, blanche, qui, au microscope et sous un faible grossissement, apparaît comme formée de cristaux tabulaires, transparents et incolores. Leur analyse ainsi que celle des produits précédents a été faite en électrolysant leur dissolution, pesant le cuivre

séparé et prenant le titre acidimétrique de la liqueur à laquelle on parvient; elle a donné :

	I.	II.
Cuivre.....	25,6	25,5
Sélénium.....	33,8	33,9

ce qui conduit à la formule



qui correspond en effet à

Cuivre.....	25,5
Sélénium	33,0

Soumis à l'action de l'air sec, les cristaux de séléniate de cuivre perdent de l'eau. Dans le vide, la déshydratation s'accélère, mais elle demeure encore très lente.

A 100°, les cristaux perdent 4 molécules d'eau et contiennent alors



Électrolyse. — Le séléniate de cuivre étant obtenu bien pur, comme il est dit plus haut, en particulier parfaitement exempt d'acide chlorhydrique, j'ai effectué son électrolyse à chaud en opérant sur des dissolutions saturées. L'appareil très simple se composait de deux grandes capsules de platine : l'une d'elles, la plus grande, était placée au fond d'une capsule de porcelaine de grand diamètre qui renfermait la dissolution; l'autre, un peu plus petite, était suspendue à une petite distance de la première, au moyen de fils de platine. Ces deux capsules étaient reliées avec les pôles d'une dynamo et les choses étaient disposées de telle sorte que la capsule inférieure était complètement immergée tandis que la capsule supérieure ne s'enfonçait que partiellement dans le liquide; grâce à un lest de mercure, on pouvait la descendre à une

distance convenable de la capsule inférieure. Enfin un courant d'air, dirigé dans la liqueur, permettait une électrolyse régulière. Avec un courant de 2 à 3 volts et d'environ 5 ampères, le cuivre se dépose en une éponge légère qui tombe au fond de la capsule de platine placée à la partie inférieure et, en une dizaine d'heures, on obtient 300^{cc} d'acide sélénique monohydraté dilué dans une grande quantité d'eau. On concentre cette liqueur à une température ne dépassant pas 100° pour n'avoir de réduction d'aucune espèce, et l'on termine la concentration dans le vide, comme je l'indique plus loin.

J'ai toujours surveillé la disparition des dernières traces de cuivre, de manière à ne pas maintenir le courant au delà du temps nécessaire à une séparation complète et à éviter des phénomènes possibles de réduction.

J'ai ainsi obtenu de l'acide sélénique bien pur; je me suis assuré, en particulier, qu'il ne renfermait ni cuivre, ni chlore, ni acide sélénieux.

HYDRATES D'ACIDE SÉLÉNIQUE.

Acide bihydraté. — La dissolution précédente, concentrée jusqu'à 210°, ne se solidifie ni dans le chlorure de méthyle à — 32°, ni même dans un mélange d'acide carbonique et d'éther à — 50°. A ces températures, la matière se change en une masse gommeuse, mais, même au bout d'une heure, on ne voit aucune trace de solidification. Si l'on refroidit vers — 80°, et surtout si, en même temps, on frotte l'intérieur du vase qui renferme la substance avec une baguette de verre, on voit se former, aux points frottés, de petits cristaux qui ne tardent pas à se développer en grandes lames : celles-ci envahissent finalement toute la masse, comme cela se produit quand on est en présence d'un liquide en surfusion. Quand on laisse cette masse cristalline se réchauffer, elle ne présente pas trace de

fusion au-dessous de 0° , mais, un peu au-dessus de cette température, une petite portion de la matière commence à se liquéfier.

Le liquide primitif qui bout à 210° étant refroidi à 5° ou 6° au-dessus de zéro, si l'on vient à semer, à sa surface, une trace de la matière cristallisée précédente, les cristaux se développent lentement en houppes très belles, formées par de petites aiguilles transparentes qu'il est facile de séparer de la liqueur mère et de sécher sur de la porcelaine déglouée, à une température inférieure à 15° et à l'abri de l'humidité. Les cristaux bien secs ainsi préparés, chauffés dans un tube bouché, fondent à $+15^{\circ}$.

Leur analyse a été faite par deux procédés : 1° en réduisant l'acide sélénique par de l'acide chlorhydrique avec les précautions convenables, puis séparant le sélénium par l'acide sulfureux ; 1^{er} , 272 de matière ont ainsi donné $0^{\text{gr}}, 611$ de sélénium ; 2° en prenant le titre acidimétrique de la liqueur par comparaison avec une liqueur titrée d'acide sulfurique.

1^{er} , 205 de matière ont été saturés par $21^{\text{cc}}, 2$ de liqueur de soude, qui correspondaient à $21^{\text{cc}}, 2$ d'une liqueur sulfurique renfermant $26^{\text{gr}}, 5$ d'acide anhydre par litre.

Soit :

	I.	II.	SeO ₃ , 2H ² O.
Sélénium	48,07	»	48,03
Acide sélénique....	»	78,1	78,0

La matière est donc bien le bihydrate.

On s'était d'ailleurs assuré, par un traitement à l'hydrogène sulfuré, que les cristaux ne renfermaient pas d'acide sélénieux, et la liqueur, résultat de la réduction par l'acide sulfureux, n'a pas donné, par évaporation, le plus léger résidu de sulfate de manganèse.

Quand la cristallisation se fait très lentement, on obtient des cristaux isolés sous la forme de belles tables très brillantes, ayant 5^{mm} à 6^{mm} de côté et appartenant au

système du prisme droit. Sur deux des côtés des tables rectangulaires se trouvent des biseaux qui sont, ou les restes des faces primitives, ou, au contraire, une modification tangente. Peu à peu, les cristaux tombent au fond du liquide, si bien qu'au bout d'une heure toute la partie inférieure du tube en est remplie. Si l'on maintient la température aux environs de 20° , il se forme des cristaux épais, diversement modifiés, qu'il est assez difficile d'étudier, en raison de l'impossibilité où l'on est de les sortir de la liqueur-mère, sans qu'ils absorbent rapidement l'humidité atmosphérique pour tomber en déliquescence.

Acide monohydraté. — Pour obtenir un acide plus concentré, j'ai dû opérer dans le vide, puisqu'on décomposait la matière en élevant la température.

L'appareil employé était en verre et d'une seule pièce : il était constitué par deux ballons de 300^{cc} à 400^{cc} de capacité dont les cols de 3^{cm} à 4^{cm} de diamètre avaient 20^{cm} de longueur. L'un des ballons était relié à l'autre par un tube de 3^{cm} de diamètre et 30^{cm} de long qui partait de la partie inférieure de son col pour aboutir à la panse de l'autre ballon destiné à servir de réfrigérant.

Grâce à la longueur des cols, il était possible de fermer ceux-ci avec des bouchons de liège paraffinés et enduits entièrement de mastic de manière à obtenir une fermeture hermétique. On empêchait la fusion du mastic en faisant circuler un courant d'eau froide dans des tubes de plomb enroulés autour des bouchons; dans le premier ballon plongeait un thermomètre, indispensable pour suivre la marche de l'opération et empêcher la formation d'acide sélénieux; le second bouchon portait : 1° un tube à robinet destiné à faire le vide dans l'appareil; 2° un manomètre barométrique. Pour éviter les soubresauts qui se produisent dans la distillation d'un liquide aussi lourd ($D = 2,6$) on plaçait, dans le premier ballon,

des fils de platine : on obtient, en observant ces précautions, une concentration régulière.

Au bout de quarante-huit heures d'évaporation à 210° , le liquide extrait de l'appareil et placé dans un vase bouché avait une teinte rosée quand il provenait d'acide obtenu par l'emploi d'acide permanganique, signe d'un commencement de réduction. En le refroidissant dans du chlorure de méthyle, il se prend en une masse cristalline blanche : il fond donc à une température bien plus élevée que le bi-hydrate. En opérant comme pour ce dernier, on peut séparer une matière qui correspond très exactement à la formule SeO^1H^2 . L'analyse a, ici encore, été faite par les procédés susindiqués. Voici les résultats trouvés :

	Trouvé.		
	I.	II.	Théoriquement.
	RF	RF	
Substance.....	1,218	1,226	
Acide sélénique.....	87,49	87,54	87,6
Eau (par différence)...	12,51	12,46	12,3

Le monohydrate ne fond qu'à 57° , température qui se maintient bien constante pendant tout le temps que dure la fusion provoquée au bain-marie. Pendant la solidification du liquide surfondu, la température remonte fréquemment et brusquement à 60° , par suite de la chaleur dégagée, mais elle se fixe bientôt à 57° et ne varie plus pendant toute la durée du changement d'état. La forme de ce monohydrate est très différente de celle du bi-hydrate : si la cristallisation a lieu rapidement, on a un feutrage de longues aiguilles prismatiques de plusieurs centimètres de longueur et d'une fraction de millimètre d'épaisseur; lorsque, au contraire, la cristallisation est lente, on peut avoir de gros prismes accolés et dont le sommet est diversement modifié. Si, dans le monohydrate

liquide, on introduit un cristal de bihydrate, il s'y dissout rapidement comme on pouvait s'y attendre ⁽¹⁾.

Mesure des tensions de vapeur.

J'ai mesuré les tensions de vapeur de l'acide sélénique monohydraté pour les comparer à celle de l'acide sulfurique SO^3H^2 .

Il est impossible de se servir, pour ces mesures, de l'appareil classique de Dalton, puisque les deux acides sont décomposés par le mercure.

L'appareil, tout en verre, qui m'a servi était constitué par un réservoir sphérique A de 2^{cm} à 3^{cm} de diamètre,

Fig. 1.



portant à sa partie inférieure un tube de 3^{mm} de diamètre qui se recourbait en une branche CD de 1^m,50 à 3^m de long, de manière à constituer un manomètre.

En E était primitivement placé un petit entonnoir faisant corps avec la boule et qui permettait d'introduire, dans l'appareil, le liquide à expérimenter. Cette opération

(¹) *Chem. News.*, t. LXI, p. 219.

effectuée, on fermait en E d'un coup de chalumeau. L'appareil étant renversé, on amenait tout le liquide dans la boule A et l'on faisait le vide en D au moyen d'une trompe à mercure : on poussait l'opération jusqu'à $\frac{4}{1000}$ de millimètre, puis l'on fermait en D à la lampe. Enfin, on plongeait la partie inférieure de l'appareil dans un verre de Bohême contenant de l'huile de ricin, de manière que la boule fût complètement immergée, ce qui permettait de chauffer le liquide qui y était contenu jusque vers 250°.

Dans ces conditions, dès qu'il s'établit une tension dans la boule A, le liquide sort de l'huile dans la longue branche et, si l'on relève la différence de niveau avec un viseur, on a, en colonne du liquide, la mesure de la tension, à la température à laquelle on opère. Si l'on voulait une précision plus grande, que ne semblent d'ailleurs pas comporter les mesures, il faudrait envelopper la tige CD, sur toute la partie extérieure au verre de Bohême, d'un manchon dans lequel on ferait circuler un courant d'eau à température constante, de telle sorte qu'on pourrait empêcher toute espèce d'échauffement de la colonne soulevée. Je n'ai pas pris cette précaution; la correction correspondante paraît illusoire à cause de l'incertitude qui règne sur la température : il est en effet impossible d'obtenir celle-ci à plus de 2° à 3° près, limite d'erreur que l'on ne dépasse cependant pas avec un peu d'exercice, en maintenant la température sensiblement constante pendant une dizaine de minutes, puis laissant refroidir s'il y avait d'abord échauffement, ou inversement.

Voici les résultats obtenus avec l'acide sélénique monohydraté; celui-ci était pris aussitôt après sa distillation dans le vide :

^o		^{mm}	
A	100 la tension est de.....	15,8	de mercure
	105 » 	21,0	»
	140 » 	28,3	»
	190 » 	32,0	»
	210 » 	37,0	»

Pour l'acide sulfurique, j'ai opéré avec l'acide de Margnac qui correspond, comme on sait, à $\text{SO}^4\text{H}^2 + \frac{1}{12}\text{H}^2\text{O}$; j'ai trouvé les tensions suivantes :

^o	mm
95.....	10
134.....	45
150.....	90
180.....	150

Déterminations calorimétriques.

Chaleur de fusion et de dissolution des hydrates. — J'ai déterminé la chaleur de dissolution des deux hydrates d'acide sélénique, en partant successivement de ces corps solides et dissous. J'opérais sur des poids de matière variant de 3^{gr} à 5^{gr} et sur 300^{co} d'eau. Dans ces conditions, les élévations de température sont toujours faibles (1^o environ), de sorte que la correction due au refroidissement est petite et sûre.

Les résultats sont alors les suivants :

	Cal.
{ SeO^4H^2 sol. + eau = SeO^3 diss.....	+ 13,35
{ SeO^4H^2 liq. + eau = SeO^3 diss.....	- 16,80
{ $\text{SeO}^3, 2\text{H}^2\text{O}$ sol. + eau = SeO^3 diss.....	+ 7,45
{ $\text{SeO}^3, 2\text{H}^2\text{O}$ liq. + eau = SeO^3 diss.....	+ 12,02

On en déduit :

1^o La chaleur de fusion des deux hydrates :

$\text{SeO}^3, \text{H}^2\text{O}$ sol = $\text{SeO}^3, \text{H}^2\text{O}$ liq.....	- 3 ^{Cal} ,45
$\text{SeO}^3, 2\text{H}^2\text{O}$ sol = $\text{SeO}^3, 2\text{H}^2\text{O}$ liq.....	- 4 ^{Cal} ,75

2^o La chaleur de formation du bihydrate, à partir du monohydrate et de l'eau :

$\text{SeO}^3, \text{H}^2\text{O}$ sol. + H^2O sol. = $\text{SeO}^3, 2\text{H}^2\text{O}$ sol.	+ 4 ^{Cal} ,55
$\text{SeO}^3, \text{H}^2\text{O}$ liq. + H^2O liq. = $\text{SeO}^3, 2\text{H}^2\text{O}$ liq.	+ 4 ^{Cal} ,80

3^o La chaleur de formation du monohydrate à partir des

éléments ou à partir de l'acide sélénieux, de l'oxygène et de l'eau.

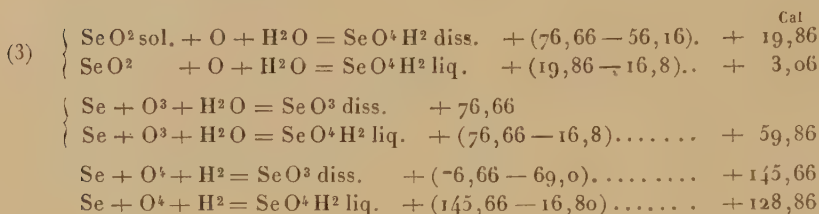
On sait, en effet, que, d'après les déterminations de Thomsen, on a :



et



On en conclut donc :

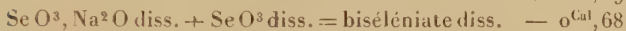


Si l'on compare ces différents nombres avec ceux qui leur correspondent pour l'acide sulfurique, on voit qu'ils sont tous plus faibles; seules les chaleurs d'hydratation sont presque identiques. Aussi, tandis que l'acide sulfureux dissous fixe directement l'oxygène, le phénomène ne se produit jamais avec l'acide sélénieux; j'ai essayé l'oxydation par l'eau oxygénée elle ne m'a pas réussi davantage.

Chaleur de saturation de l'acide sélénique par quelques bases. — J'ai enfin mesuré la chaleur de neutralisation de l'acide sélénique par quelques oxydes. En reprenant les déterminations de Thomsen relatives à la soude, j'ai trouvé des résultats très concordants avec les siens; cependant, et bien que j'aie recommencé plusieurs fois la détermination, j'ai trouvé un nombre différent de celui qu'il donne pour l'action d'une seconde molécule d'acide sur le séléniat neutre de soude. Les mesures se faisaient dans les mêmes conditions avantageuses que les

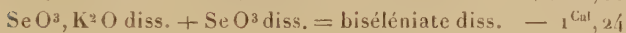
précédentes : les deux substances à combiner occupaient toujours 300^{cc} et étaient placées depuis longtemps dans la même enceinte; elles avaient presque exactement la même température, et souvent la même rigoureusement; enfin, la variation de chaleur, très petite, rendait la correction de refroidissement à la fois aisée et certaine.

Soude. — J'ai trouvé ainsi :



au lieu des valeurs 30,39 et 0,86, indiquées par Thomsen.

Potasse. — J'ai obtenu de même :



Les deux premiers nombres de chaque série sont tout à fait voisins de ceux qui se rapportent à l'acide sulfurique; quant aux seconds, ils sont plus faibles, puisque, avec ce dernier acide, ils sont respectivement égaux à — 2,04 et — 2,10 (M. Berthelot). La concentration de mes liqueurs était la même que dans les expériences de ce savant (1 molécule = 4^{lit}) et la température extérieure de 15° environ.

Les chaleurs de neutralisation suivantes ont été obtenues à l'aide de réactions de double décomposition.

Baryte. — Pour la baryte, en opérant avec le chlorure, j'ai trouvé :



Si donc on désigne par x la chaleur de formation de la baryte anhydre, par y la chaleur de neutralisation de la baryte dissoute par l'acide sélénique, on aura la relation

$$x + 28,0 + 76,66 + y + 2 \times 39,3 = x - 65,4 - 76,66.$$

d'où

$$\gamma = 36,92,$$

c'est-à-dire :



au lieu de 36,8 que dégage l'acide sulfurique. Il y avait lieu de rechercher si la solubilité du séléniate de baryte n'est pas susceptible de fausser le résultat. On sait, en effet, que ce sel n'est pas aussi insoluble que le sulfate correspondant, surtout dans les acides étendus, ce qui est ici le cas. J'ai donc séparé le précipité de la liqueur et, dans celle-ci, j'ai recherché la baryte avec de l'acide sulfurique; je n'ai obtenu qu'un trouble excessivement léger et il eût été impossible de tenir compte de la perturbation ainsi introduite, qui est certainement bien plus petite que les autres erreurs d'expérience. La recherche du sélénium, effectuée par la méthode ordinaire, a conduit à la même conclusion. Si, dans les déterminations analytiques, il faut rejeter la précipitation de l'acide sélénique par la baryte, l'erreur constatée provient surtout de la présence d'un excès de la substance précipitante qui oblige à des lavages prolongés, ce qui n'avait pas lieu dans mes déterminations.

Oxyde de plomb. — La précipitation était obtenue au moyen de l'azotate et la réaction mesurée est la suivante :



d'où la relation :

$$x + 27,4 - 31,19 - 15,4 = 2,45,$$

c'est-à-dire

$$x = 21^{\text{Cal}},64.$$

Par suite :



Oxyde d'argent. — La réaction utilisée était :



elle a dégagé $8^{\text{Cal}},48$; la chaleur de neutralisation est donc donnée par la relation

$$x + 27,6 - 10,4 - 31,318 = 8^{\text{Cal}},48,$$

d'où

$$x = 14,118^{\text{Cal}},6,$$

et l'on a



Comme la liqueur retient ici une quantité notable de séléniate dissous, j'ai dû déterminer la solubilité de ce corps; à cet effet, j'ai pris 50^{cc} de la liqueur finale renfermée dans le calorimètre : ils contenaient 60^{mgr} de séléniate d'argent, soit $1^{\text{gr}},20$ par litre; or, dans mes mesures il devait s'en former $14^{\text{gr}},16$, et comme j'avais 600^{cc} de liqueur, celle-ci renfermait $0^{\text{gr}},72$ de séléniate, soit $\frac{1}{20}$ de la quantité totale. La solubilité du séléniate d'argent est beaucoup plus faible que celle du sulfate correspondant, qui se dissout dans 200 fois son poids d'eau à 15° . Il est tout à fait vraisemblable que la chaleur de dissolution du séléniate est aussi plus faible que celle du sulfate ($-4^{\text{Cal}},4$); en prenant cette dernière comme appartenant aussi au séléniate et la rapportant à $0^{\text{gr}},72$, on trouve $0^{\text{Cal}},008$. Or la réaction mesurée avait dégagé $0^{\text{Cal}},319$. Le nombre relatif à la molécule se trouve donc entaché d'une erreur maxima possible en trop, égale au quarantième de sa valeur, soit $0^{\text{Cal}},21$.

Oxyde de cuivre. — Ici, la chaleur de formation a été mesurée en précipitant au calorimètre une dissolution normale de séléniate de cuivre par une quantité équivalente de potasse normale. La réaction



se chiffre par $+13^{\text{Cal}},068$ pour la molécule de séléniate de cuivre. On a donc, pour la chaleur de formation de

celui-ci :

$$x = 31^{\text{Cal}},194 - 13^{\text{Cal}},068 = 18^{\text{Cal}},126,$$



Chaleur de dissolution. — 10^{gr} de séléniate de cuivre à 5 molécules d'eau, réduit en poudre fine et dissous au calorimètre, ont occasionné une absorption de chaleur qui, rapportée à la molécule, donne la relation



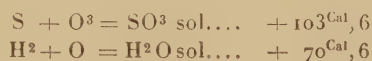
Le Tableau ci-dessous résume les résultats de mes déterminations comparés aux nombres relatifs à l'acide sulfurique :

Oxydes.	Séléniates.		Sulfates.	
	Neutrali- sation.	A partir des éléments.	Neutrali- sation.	A partir des éléments.
2 KOH.....	31,31	272,57	31,4	342,2
2 ^e molécule .	—1,24	»	—2,04	»
2 Na OH.....	31,19	253,05	31,7	326,4
2 ^e molécule..	—0,68	»	—2,10	»
Ba O.....	36,92	$x + 141,58$	36,8	$x + 205,8$
Pb O.....	21,64	149,37	21,4	214,0
Ag ² O.....	22,6	106,25	14,4	165,8
Cu O.....	18,126	135,18	18,4	180,4

Ces résultats montrent que l'acide sélénique dissous ressemble beaucoup à l'acide sulfurique par ses manifestations thermiques : le sulfate de baryte et le séléniate étant, chacun dans leur série, représentés par les plus grands nombres, ce qu'il convient de rapprocher de leur insolubilité presque complète. Pour l'argent, on relève une différence notable, la chaleur de formation du séléniate (22,6) étant plus grande que celle du sulfate (14,4); cette anomalie est à rapprocher de la différence qui existe entre les solubilités des deux sels.

SUR LA CHALEUR DE FORMATION DE L'ANHYDRIDE SÉLÉNIQUE.

Si l'on compare entre eux les nombres relatifs à l'hydratation des deux acides sélénique et sulfurique, on peut en tirer un renseignement très précieux au point de vue de la chaleur de formation de l'anhydride sélénique. On a, en effet :



et



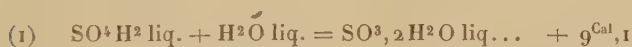
Si donc on désigne par u la chaleur d'union de SO^3 solide avec H^2O solide :



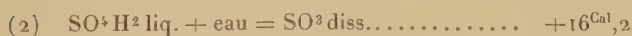
on déduit pour la valeur de u

$$u = 193,8 - (103,6 + 70,6) = 19^{\text{Cal}}, 6.$$

Telle est la chaleur dégagée par la fixation de la première molécule d'eau sur SO^3 . Pour la deuxième molécule, on a de même



et enfin, pour la chaleur de dissolution du monohydrate



En examinant les quantités de chaleur dégagées par l'acide sélénique dans les mêmes circonstances, nous trouvons qu'on a, d'après les déterminations précédentes :



et



c'est-à-dire que les quantités de chaleur dégagées pour des transformations correspondantes sont les mêmes pour les deux acides, au moins à partir de 1 molécule d'eau. Il est dès lors raisonnable de penser que les deux anhydrides dégagent aussi la même quantité de chaleur lors de la fixation de la première molécule d'eau, et qu'on a très sensiblement



Dès lors, si l'on appelle x la chaleur de formation inconnue de l'anhydride sélénique, on aurait



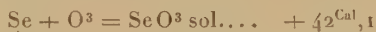
réaction qui, on le sait, dégage $128^{\text{Cal}}, 86$, pour donner le monohydrate liquide, et comme la chaleur de fusion de celui-ci est $3,45$, on en déduit la relation

$$x + 70,6 + 19,6 = 128,86 + 3,45,$$

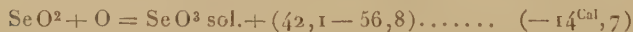
d'où

$$x = 42^{\text{cal}}, 1,$$

c'est-à-dire qu'on aurait



chaleur de formation plus faible que celle de l'acide sélénieux à partir de ses éléments. De sorte que la chaleur de formation de l'anhydride sélénique à partir de l'acide sélénieux et de l'oxygène serait négative :

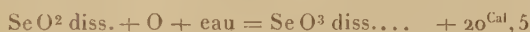


Il est bien certain que ce nombre n'est qu'approximatif, et, s'il était petit, sa valeur n'apprendrait pas grand'chose sur le caractère thermique de l'anhydride sélénique; mais si l'on veut bien considérer que les calculs qui ont servi à l'obtenir n'ont introduit de coefficient d'aucune espèce,

on reconnaîtra aisément que l'erreur faite sur la quantité de chaleur dégagée lors de la fixation de la première molécule d'eau (en adoptant 19,6 à la place du nombre que nous ne connaissons pas), se reporte purement et simplement sur ce nombre — 14,7 ; or il est certain que l'erreur commise n'atteint pas 10^{Cal}, et l'ensemble des déductions précédentes établit d'une manière certaine la nature endothermique de l'anhydride sélénique, qui se distingue ainsi très nettement de l'anhydride sulfurique, pour lequel on a



La faible valeur du nombre trouvé pour l'oxydation de l'acide sélénieux en présence de l'eau pouvait presque faire prévoir ce résultat ; Thomsen a, en effet, mesuré la réaction



D'autre part, si l'on s'arrête à la première molécule d'eau, j'ai montré plus haut qu'on avait :



Ainsi s'explique la difficulté qu'on éprouve à fixer directement l'oxygène sur l'acide sélénieux, contrairement à ce qui se produit avec l'acide sulfureux. L'oxydation ne se produit jamais qu'à la faveur de réactions secondaires comme dans les préparations que j'ai indiquées, où l'énergie supplémentaire nécessaire est fournie par la destruction de l'acide permanganique ou par la formation de l'acide chlorhydrique.

On trouve également là l'explication des succès de préparation de l'anhydride sélénique : ils tiennent, d'une part, à ce qu'il est endothermique, et de l'autre, à ce qu'il n'est pas volatil.

Avant d'avoir déterminé les nombres qui conduisent au résultat ci-dessus, j'avais essayé de préparer l'anhydride sélénique par le procédé qui a permis à M. Berthelot d'obtenir commodément l'anhydride azotique : c'est-à-dire qu'ayant traité une quantité notable d'acide sélénique très concentré par de l'anhydride phosphorique, j'essayai de distiller dans le vide, à température aussi basse que possible. L'anhydride phosphorique s'empare bien de l'eau de l'acide sélénique ; il faut même ne l'introduire dans l'acide que par très petites quantités et refroidir le tout dans du chlorure de méthyle, si l'on veut éviter les élévations locales de température ; mais la distillation du mélange ne sépare pas d'anhydride sélénique. Quand on chauffe, en effet, on constate que jusque vers 200° il ne se produit rien : le mercure ne se meut pas dans le manomètre barométrique adjoint à l'appareil ; mais vers 230° ou 240°, il se produit une décomposition brusque accusée par la présence d'un peu d'acide sélénieux qui distille, et surtout par un dégagement rapide d'oxygène ; ce gaz s'échappe par le manomètre qui fait ainsi office de tube de sûreté, et le dégagement se continue pendant longtemps, alors même qu'on laisse baisser la température. Les caractères de cette décomposition sont bien ceux qui conviennent à une substance endothermique.

SULFATE D'ACIDE SÉLÉNIEUX.

L'acide sélénieux se dissout en abondance dans l'acide sulfurique monohydraté, surtout à chaud. Si l'on refroidit la dissolution obtenue, elle laisse déposer de petits mamelons laiteux qui sont formés par de l'acide sélénieux.

Si dans l'opération précédente on remplace l'acide sulfurique monohydraté par l'acide saturé d'anhydride, qu'on se procure facilement en décantant le liquide surnageant l'acide cristallisé que livre le commerce sous le nom

d'*acide anhydre*, on dissout une quantité d'acide sélénieux bien plus grande. En opérant vers 50° et s'arrêtant avant d'avoir atteint la saturation, on constate que, dans le liquide refroidi lentement sous une cloche et à l'abri de l'humidité, il se forme des aiguilles transparentes qui ne rappellent en rien le produit obtenu dans l'acide monohydraté. Ces aiguilles sont d'autant plus belles que la cristallisation a été plus lente; elles finissent par former un feutrage de houppes qu'on peut extraire du liquide pour les faire tomber sur une plaque de porcelaine dégourdie. Si l'on place celle-ci sous une cloche avec de l'acide sulfurique, au bout d'une heure la majeure partie du liquide qui mouillait les cristaux s'est écoulée, et l'on termine la dessiccation en comprimant la matière entre deux assiettes poreuses bien sèches.

On obtient ainsi une substance qui ne mouille plus ni la spatule ni le tube de verre dans lequel on l'enferme, et où elle se conserve sans altération quand on le scelle à la lampe.

Cette matière ne fume pas à l'air, elle est extrêmement déliquescente, ce qui ne permet pas de la sécher sur du papier qu'elle mouille aussitôt. Placée sous une cloche, elle blanchit à la longue, et prend l'apparence d'une substance effleurie, ce qui tient à ce que, quelques précautions qu'on prenne, elle fixe toujours un peu d'eau.

L'analyse se fait sans difficulté. Cependant lors du dosage du sélénium on éprouve beaucoup de peine à obtenir la réduction par l'acide sulfureux, comme si la combinaison subsistait dans la dissolution, et ne se détruisait que lentement.

Voici les résultats trouvés :

	I.	II.	III.
Acide sélénieux...	60,6	59,1	»
SO ³	40,1	41,4	40,2
	100,7	100,5	

La formule $\text{SeO}^2, \text{SO}^3$ exigerait :

SeO^2	58,33
SO^3	41,66
	99,99

Les analyses accusent une perte d'acide sulfurique qui est presque inévitable avec une matière si hygroscopique et pour laquelle il faut un séjour d'au moins une heure sous la cloche si l'on veut la débarrasser de la liqueur-mère.

Soumis à l'action de la chaleur, le sulfate d'acide sélénieux fond en un verre transparent, en dégageant des bulles d'anhydride sulfurique.

Chaleur de formation. — Mis au contact de l'eau il produit, en se dissolvant, le même sifflement que l'anhydride sulfurique. J'ai mesuré sa chaleur de formation en le dissolvant dans l'eau.

Voici le détail d'une expérience :

Substance.....	1 ^{gr} , 102
Eau employée.....	400 ^{gr}
Valeur en eau du calorimètre.....	5 ^{gr} , 17
Température initiale.....	14°, 445
Température finale.....	14°, 900
Élévation de température.....	0°, 455

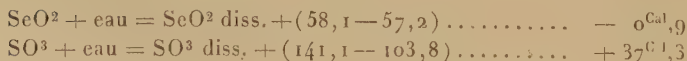
La chaleur dégagée était donc :

$$405,17 \times 0,455 = 0^{\text{Cal}}, 1843.$$

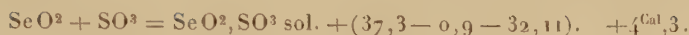
et par suite, pour la molécule :

$$\frac{0,1843 \times 192}{1,102} = 32^{\text{Cal}}, 11.$$

Or, on sait qu'on a :



par suite



CHAPITRE II.

ACTION DES COMPOSÉS HALOÏDES DU TELLURE SUR LES HYDRACIDES CORRESPONDANTS.

I. — Combinaison de l'iodure tellurique avec l'acide iodhydrique.

Berzélius annonce en ces termes l'existence probable de cette combinaison ⁽¹⁾ : « En saturant l'acide iodhydrique avec la quantité d'iodure tellurique qu'il peut dissoudre, et en faisant évaporer la solution dans le vide, sur de l'acide sulfurique et de la chaux éteinte, on obtient *vers la fin* de longs prismes quadrilatères, en apparence rectangulaires, d'un bel éclat métallique, qui *paraissent* être une combinaison d'acide iodhydrique et d'iodure tellurique. »

En opérant comme le conseille Berzélius, on obtient en effet, vers la fin, la substance dont il parle, mais elle se produit en même temps que d'autres cristaux manifestement différents, dont la séparation est difficile. C'est pour quoi j'ai été conduit, pour isoler la combinaison à l'état de pureté, à opérer de la manière suivante :

J'ai traité 40^{gr} d'acide tellureux par une dissolution saturée d'acide iodhydrique; celle-ci devient rapidement brun foncé pendant que la matière s'agglutine; mais, en prenant assez de liquide, il est facile de la dissoudre entièrement. Si l'on fait passer alors un courant de gaz iodhydrique, on constate que la liqueur s'échauffe, et bientôt il se forme de beaux cristaux noirs à reflets d'iode, qui sont des aiguilles prismatiques. En refroidissant la liqueur de manière à dissoudre davantage de gaz acide,

(1) *Traité de Chimie*, 2^e édition, t. IV, p. 478.

elle se prend presque entièrement en une masse constituée par les aiguilles précédentes.

Je ne connaissais pas d'hydrate d'acide iodhydrique au moment où j'ai commencé ce travail ; il était tout indiqué de rechercher si de telles combinaisons n'existaient pas, et ne souillaient pas les aiguilles précédentes. Voici comment j'ai opéré :

Hydrates d'acide iodhydrique. — J'ai refroidi à -50° de l'acide iodhydrique, qui avait été saturé à 15° : on constate alors que tout se prend en masse ; il y a donc certainement un ou plusieurs hydrates. J'ai alors refroidi graduellement la dissolution précédente. Vers -40° il se forme d'abord à la surface, puis sur les parois, une matière butyreuse de laquelle se détachent de petits cristaux prismatiques, qui pointent vers l'intérieur du liquide ; quelquefois on aperçoit aussi de minces lames transparentes. Si l'on continue d'employer l'acide gazeux, tout se prend en masse, pendant qu'au fond du vase se forme un liquide huileux, transparent, non miscible avec la masse jaune, qui est de l'acide anhydre liquéfié.

Les cristaux prismatiques séparés sont ceux que M. Pickering a préparés dans le même moment (¹). Dès qu'ils s'échauffent un peu, ils abandonnent des torrents d'acide anhydre.

A ce propos j'indiquerai incidemment une manière très curieuse de produire les hydrates d'acide iodhydrique, semblable à celle qui m'a permis d'obtenir celui d'acide fluorhydrique.

A cet effet, on liquéfie de l'acide iodhydrique, ce qui se fait aisément à -60° ; on obtient ainsi un liquide transparent. L'opération ayant été effectuée dans un long tube à essai, si on laisse tomber à la surface du liquide une

(¹) S.-V. PICKERING, *Ber.*, t. XXVI, p. 2307-2310, et *Chemical Society*, janvier 1894, ii 11.

goutte d'eau, il se produit une petite explosion, puis à la surface de l'acide anhydre il se forme un anneau d'hydrate, qu'il est très facile de maintenir solide pendant que la partie inférieure reste liquide. Si l'on ajoute de l'eau avec précaution, la quantité d'hydrate augmente; mais à partir d'un certain moment l'eau qu'on dépose doucement à la surface de l'hydrate se congèle simplement, en sorte que dans le tube on a trois couches superposées dont il est possible de congeler, ou bien la couche supérieure seulement, ou bien les deux premières, ou bien toutes les trois. Si l'on réchauffe le mélange ainsi solidifié, en commençant par la partie supérieure, la liquéfaction s'opère graduellement en sens inverse; si l'on agite un peu, les deux couches supérieures se combinent avec explosion et projection d'une partie de la matière; mais dans aucun cas on ne peut faire disparaître par l'agitation la séparation entre les deux couches inférieures. On est ainsi certain que cette couche supérieure est formée de bihydrate, et c'est la condition à réaliser pour l'obtenir pur et non mélangé des autres hydrates.

Il résulte de cette étude que dans les conditions où j'opérais pour obtenir l'iodhydrate d'iodure tellurique, les hydrates d'acide iodhydrique ne peuvent se former; c'est le point capital que je voulais éclaircir.

Analyse. — Les aiguilles précédemment obtenues, séparées de l'eau-mère, pouvant être séchées sur des plaques poreuses, laissent une matière ne fumant pas à l'air dans laquelle j'ai dosé successivement l'iode et le tellure.

1° *Dosage de l'iode.* — La matière était pesée dans un petit tube bouché et taré, puis traitée par l'eau qui la transforme d'abord en un précipité foncé olivâtre; celui-ci se dissout lentement, en donnant une liqueur jaunâtre un peu louche que l'on éclaircit avec quelques gouttes d'acide nitrique. Le premier effet de cet acide est de produire un précipité noir qui se redissout ensuite si la quantité d'acide ajouté n'est pas trop considérable; il n'est pas formé par de

l'iode, car, si l'on effectue le dosage en employant un excès de nitrate d'argent, l'iodure d'argent obtenu reste noir.

J'ai évité cet inconvénient en opérant la détermination de l'iode avec une liqueur titrée d'argent qu'on ajoutait en quantité juste suffisante pour amener la précipitation.

2° *Dosage du tellure.* — Il a été effectué par deux méthodes. Dans la première, la matière étant dissoute, on séparait le tellure par l'acide sulfureux en présence d'acide chlorhydrique, puis on le transformait en acide tellureux au moyen d'acide nitrique de manière à peser l'acide tellureux, et à éviter l'emploi d'un filtre taré. Par la deuxième méthode, on ajoute à la substance dissoute, dans une capsule de platine, quelques gouttes d'acide sulfurique, ce qui détermine un précipité noir violet foncé; on évapore presque à sec, pour se débarrasser de l'acide iodhydrique; et l'on oxyde enfin par de l'acide nitrique, en réitérant au besoin l'attaque de manière à avoir en définitive une substance parfaitement blanche, qu'on transforme en sulfate et qu'on pèse.

Voici les résultats de trois analyses, qui ont porté respectivement sur des poids de matière variant de 600^{mg} à 700^{mg} :

	I.	II.	III.	Moyenne.
Tellure....	13,67	13,91	14,03	13,87
Iode.....	69,57	69,47	69,62	69,55
Perte.....	16,76	16,62	16,35	16,58
	100,00	100,00	100,00	100,00

la matière renferme donc 1 atome de tellure pour 5 d'iode; l'eau n'a pas été dosée directement.

Comme on a pour les hydrates à 9 et à 8H²O

	TeI ⁴ , HI, 9H ² O.	TeI ⁴ , HI, 8H ² O.
Tellure.....	13,82	14,10
Iode.....	68,57	69,93
Eau.....	17,61	15,96
	100,00	100,00

on est conduit à attribuer à la substance la formule :



Ce composé est déliquescent; abandonné à l'air, il se transforme rapidement en un liquide visqueux brun foncé. Placé sur une assiette poreuse et sous une cloche renfermant des fragments de potasse, il s'effleurit lentement à la surface, en donnant une matière grise ressemblant à de l'oxyde violet de chrome. L'altération se produit assez lentement pour que, au bout de vingt-quatre heures, la matière, tout en étant parfaitement sèche, soit seulement altérée à la surface, de sorte qu'en enlevant celle-ci on peut retirer les cristaux sous-jacents et constater qu'ils ont exactement la même composition que ceux qui ont été analysés immédiatement après avoir été séparés du liquide dans lequel ils avaient pris naissance. Chauffés à l'abri de l'air, ces cristaux fondent bien régulièrement à 55° et se reforment par refroidissement. Si l'on élève davantage la température, ils perdent de l'eau, puis enfin se détruisent en émettant de l'acide iodhydrique qui se décompose partiellement; finalement il reste une matière gris d'acier qui est de l'iodure tellurique. Il en est de même de la matière grise qui provient de la destruction dans l'air sec de l'iodhydrate d'iodure, comme l'analyse suivante en fait foi :

	Trouvé.	TeI ⁴ .
Tellure	78,91	79,87
Iode.....	20,88	20,13
	99,79	100,00

Cet iodure a conservé la forme des cristaux d'iodhydrate, il ne mouille pas le tube dans lequel on le place à l'abri de l'humidité. Chauffé à l'air, il ne perd pas d'eau, mais si l'on élève davantage la température il se décompose avec flamme en donnant de l'iode et de l'acide tellureux.

Il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'acide nitrique; ces différentes propriétés expliquent les phénomènes qui se produisent lors de son analyse.

Il est facilement soluble dans la potasse, dans laquelle on le dissout pour l'analyse, en n'ajoutant d'acide nitrique, pour faciliter la séparation de l'iodure d'argent, que quand la majeure partie de l'iode est précipitée; en opérant autrement, l'atmosphère du flacon dans lequel se fait le titrage se remplit de vapeurs violettes, et l'on constate une perte d'iode.

II. — Combinaison du bromure tellurique avec l'acide bromhydrique.

J'ai préparé le bromure tellurique comme j'avais fait pour l'iodure, c'est-à-dire en arrosant de l'acide tellureux avec de l'acide bromhydrique concentré. On obtient ainsi une matière jaune qui se dissout dans l'acide bromhydrique en excès avec un grand dégagement de chaleur; la liqueur qui prend une teinte foncée s'échauffe fortement.

Après avoir ainsi saturé de l'acide bromhydrique avec du bromure, si l'on refroidit la liqueur obtenue vers 0° , il se forme une matière rouge formée de fines aiguilles prismatiques associées en houppes et particulièrement abondantes quand on envoie dans la liqueur de l'acide bromhydrique gazeux, en même temps qu'on empêche avec un mélange réfrigérant la température de s'élever.

Les cristaux sont alors très beaux et rouge orangé. En opérant à -15° j'ai pu ainsi en préparer une grande quantité qu'on sèche ensuite sans difficulté sur des assiettes poreuses à -5° (température ambiante), en les plaçant dans une atmosphère sèche sous une cloche qui se remplit peu à peu d'acide bromhydrique. Les cristaux secs, enfermés dans un tube à l'abri de l'humidité, fondent à $+20^{\circ}$ en émettant de l'acide bromhydrique.

Ils sont très déliquescents.

Leur analyse a été faite comme pour l'iodhydrate, elle a donné les résultats suivants :

	I.	II.	III.	Moyenne.
Tellure...	20,33	20,90	20,60	20,61
Brome....	63,15	64,30	64,00	63,82
Perte.....	16,52	15,80	15,40	15,57
	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

Ici encore il y a un atome de tellure pour cinq de brome : on a donc bien affaire à un bromhydrate de bromure. Les formules théoriques suivantes sont celles qui se rapprochent le mieux du résultat de mes analyses :

	TeBr ⁴ , HBr, 4 H ² O.	TeBr ⁴ , HBr, 5 H ² O.	TeBr ⁴ , HBr, 6 H ² O.
Tellure...	21,29	20,69	20,09
Brome....	66,55	64,62	62,79
Eau.....	12,16	14,69	17,12
	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

La formule qui concorde le mieux avec les analyses est :



les résultats donnés plus haut accusent un peu moins de brome qu'on n'en devrait trouver, ce qui s'explique par la facilité avec laquelle la substance perd son acide bromhydrique : en sorte que l'incertitude qui paraît régner sur le nombre de molécules d'eau n'est qu'apparent. Toutefois, j'ai pensé que je pourrais être en présence de plusieurs hydrates se formant à des températures différentes : j'ai donc préparé le bromhydrate à 0° et j'ai trouvé pour sa composition :

Brome.....	64,15
Tellure.....	20,50

le produit est donc identique à celui qui s'est formé à — 15°; ayant séparé la matière précédente, j'ai saturé la

liqueur d'acide bromhydrique à cette température; ce qui a donné des cristaux, que l'analyse a révélé contenir encore :

Brome.....	63,83
Tellure.....	20,46

On est donc toujours en présence du même hydrate.

Le bromhydrate de bromure tellurique est très déliquescent, il perd en outre facilement son acide bromhydrique dès que la température s'élève, se conserve bien dans une atmosphère d'acide bromhydrique, et une certaine quantité de matière, qui avait été abandonnée dans ces conditions pendant plusieurs jours sous une cloche à $+15^{\circ}$, n'avait pas subi d'altération sensible : l'analyse III correspond précisément à cette substance. Celle-ci était devenue dure sous la spatule, elle avait diminué considérablement de volume en prenant l'aspect d'une matière fondue; il est probable que le bromure provenant de la destruction des parties superficielles et qui n'est pas une poudre tenue comme l'iodure a protégé la matière et a empêché une destruction trop rapide.

Il est d'ailleurs préférable de préparer le bromhydrate aux environs de 0° ; en opérant à plus basse température, comme j'avais tenté de le faire en refroidissant la liqueur dans du chlorure de méthyle, on se trouve alors en présence d'hydrate d'acide bromhydrique, qui rend la séparation et le séchage des cristaux beaucoup plus difficiles et quelquefois même impossibles.

III. — Combinaison du chlorure tellurique avec l'acide chlorhydrique.

J'ai d'abord préparé du chlorure tellurique en attaquant du tellure par le chlore, puis j'en ai saturé de l'acide chlorhydrique pur du commerce. Enfin, comme pour les hydracides précédents, j'ai fait arriver de l'acide anhydre

dans la liqueur obtenue. A -23° , rien ne se solidifie, mais en refroidissant, vers -30° , on obtient de fines aiguilles jaune citron, ressemblant beaucoup aux cristaux de bromhydrate de bromure, quoique moins nettes, et qui fondent vers -20° . En opérant rapidement, on peut les extraire du liquide et les déposer sur de la porcelaine poreuse maintenue à -25° au moyen de chlorure de méthyle.

Ici, les opérations commencent à devenir difficiles, puisqu'il faut à la fois maintenir la matière à basse température et éviter la présence de l'air, qui amène une décomposition beaucoup trop rapide. La substance fume, en effet, très abondamment à l'air, même quand elle est sèche, et il faut opérer très rapidement quand on prélève les échantillons nécessaires à l'analyse. Ceux-ci sont placés dans de petites ampoules fermées par un bouchon à l'émeri qu'on serre fortement. D'autres fois, j'amenais la matière à fusion, puis elle était aspirée dans de petites ampoules bouchées à la lampe et qu'on brise ensuite en vase clos. Quoi qu'il en soit, on perd toujours ainsi un peu d'acide chlorhydrique et les résultats trouvés indiquent toujours un déficit de chlore.

Les analyses portaient sur des poids de matière variant de 1^{er}, 5 à 2^{er}. Voici les résultats qu'elles ont donnés :

	I.	II.	III.	IV.	Moyenne.
Tellure...	31,27	»	31,72	»	31,50
Chlore...	45,13	44,48	44,64	44,40	44,66
Perte....	23,60	»	23,64	»	23,84
	100,00		100,00		100,00

La formule qui se rapproche le plus de ces nombres est



qui correspond, en effet, à

Tellure.....	32,28
Chlore.....	44,76
Perte.....	22,96
	100,00

c'est-à-dire que le chlorhydrate de chlorure contient le même nombre de molécules d'eau que le bromhydrate. Il fond à -20° en répandant d'abondantes fumées d'acide chlorhydrique.

IV. — Action de l'acide fluorhydrique sur le fluorure tellurique.

Étant données la difficulté avec laquelle on obtient le fluorure tellurique et, en outre, son avidité pour l'eau, il était à prévoir que ses ou sa combinaison avec l'acide fluorhydrique serait malaisée à obtenir; c'est ce que l'expérience a confirmé.

D'abord, si l'on se reporte aux propriétés des combinaisons précédemment étudiées, on y verra qu'elles varient bien régulièrement depuis l'iodhydrate d'iode jusqu'au chlorhydrate de chlorure; il faut donc nous attendre ici à employer de très basses températures, et alors, si, jusqu'à présent, nous n'avons pas été gênés par la formation des hydrates des acides employés, il y a lieu de se demander comment va se comporter de l'acide fluorhydrique diversement concentré, quand nous allons le refroidir.

Cette étude préalable indispensable m'a permis de séparer un hydrate d'acide fluorhydrique. Étudions donc d'abord les conditions dans lesquelles il se forme.

Hydrate d'acide fluorhydrique ('). — Gore a refroidi

(') *Comptes rendus*, t. CXIX, p. 682.

l'acide fluorhydrique anhydre jusqu'à 35° au-dessous de zéro; quant à l'acide hydraté, Gay-Lussac et Thenard ne l'ont refroidi que jusqu'à -20° , dans le but d'en séparer un hydrate : ils n'ont rien obtenu.

Si l'on pousse le refroidissement beaucoup plus loin que ne l'ont fait ces savants, on constate que l'acide anhydre ne se congèle pas à -70° dans le mélange d'acide carbonique solide et d'éther; si l'on ajoute graduellement de l'eau au liquide ainsi refroidi, on ne constate aucune trace de solidification tant que le liquide renferme moins de 30 pour 100 d'eau; mais, si l'on dépasse un peu cette teneur, la cristallisation s'effectue et à une température d'autant plus élevée qu'on a ajouté plus d'eau. En particulier, avec l'acide pur du commerce (celui que j'ai employé contenait 43,4 pour 100 d'acide anhydre), on s'aperçoit que vers -45° il commence à se former, au fond du vase de platine dans lequel on opère, de petites masses dures, opalines, dont le volume augmente lentement et qui envahissent graduellement tout le liquide; ce fait indique l'existence d'un ou de plusieurs hydrates d'acide fluorhydrique.

Si dans l'acide à 70 pour 100, refroidi vers -70° , on laisse tomber un peu de la masse solide précédente; celle-ci, plus dense que le liquide, gagne le fond du vase et se dissout rapidement : la matière ne se congèle pas.

Avec un acide à 55 pour 100, refroidi lentement jusque vers -45° , on voit l'intérieur du creuset se recouvrir d'une masse cristallisée transparente, tandis qu'à la surface du liquide flottent des parcelles cristallines, qui s'accroissent et ne tardent pas à constituer des houppes très belles, formées de petits cristaux prismatiques tronqués au sommet qui tombent au fond du vase quand leur poids est devenu suffisant, mais le liquide ne se solidifie pas entièrement; au bout d'un quart d'heure, il en reste encore une partie non congelée. On peut alors extraire du creuset des

cristaux très nets et les sécher entre deux plaques de mousse de platine préalablement refroidies à -50° . Pour déterminer leur composition, on les faisait tomber dans un poids connu d'eau, puis on dosait le fluor, ou bien on prenait le titre acidimétrique de la liqueur.

Voici les résultats de deux expériences :

Matière.	Acide fluorhydrique pour 100.	Moyenne.
1269	53,3	53,35
692	53,4	

Quant au liquide au sein duquel s'étaient formés les cristaux, il contenait 54,5 d'acide anhydre. Or la formule $\text{HFl}, \text{H}^2\text{O}$ correspond à 52,63. Si l'on réfléchit à la difficulté des manipulations sur une matière qu'on ne peut manier qu'avec du platine et qu'il faut à la fois maintenir à l'abri de l'humidité et à une température très basse, on ne sera pas étonné du petit écart avec la composition théorique. Il est bien certain que les cristaux n'ont pas été débarrassés complètement de l'eau-mère.

Cet hydrate est d'ailleurs caractérisé par son point de fusion : si, en effet, on place un thermomètre paraffiné au milieu de la matière solide et qu'on laisse la fusion se faire tranquillement, la température se maintient à -35° avec une fixité remarquable pendant tout le temps que dure le changement d'état.

Les cristaux fument à l'air; ils sont très solubles dans l'acide concentré et froid, ce qui explique comment il n'est pas possible de les préparer avec cet acide.

Leur densité n'a pas été mesurée; mais, comme nous l'avons dit, les cristaux déposés dans de l'acide concentré gagnent le fond du liquide; ils sont donc plus lourds que lui. Il en est de même quand on les dépose dans de l'acide du commerce, qui correspond sensiblement à

HFl , $2\text{H}^2\text{O}$, et dont la densité est 1,15 : leur densité est, par suite, supérieure à ce nombre.

Remarquons, en passant, que la densité de l'acide anhydre étant 0,988, les mélanges d'eau et d'anhydride fluorhydrique présentent un maximum de contraction auquel correspond peut-être l'hydrate à une molécule d'eau.

L'hydrate fondant à -35° est susceptible de rester en sursaturation à une température bien inférieure; si, en effet, après avoir refroidi vers -60° un acide renfermant 70 pour 100 d'acide anhydre, on lui ajoute de l'eau goutte à goutte, en agitant, de manière à éviter que la température ne s'élève, on ne voit rien se former tout d'abord; mais, à un moment donné, la dernière goutte d'eau ajoutée donne naissance à quelques cristaux, et ceux-ci provoquent la cristallisation de proche en proche, si bien qu'on voit se former une quantité de houppes qui deviennent encore plus nombreuses quand on agite le liquide pour favoriser son contact avec les cristaux déjà formés. Il y a là un phénomène bien net de sursaturation de l'hydrate; d'ailleurs, quand on refroidit de l'acide du commerce, on peut l'amener à -45° sans déterminer la solidification qui se produit brusquement par l'introduction d'un cristal.

En s'appuyant sur les résultats que donnent les acides chlorhydrique et bromhydrique, on admet en général l'existence d'un autre hydrate d'acide fluorhydrique correspondant à HFl , $2\text{H}^2\text{O}$; quand on distille des solutions plus concentrées ou plus étendues, l'une perd de l'acide anhydre, la seconde de l'eau, et finalement le liquide qui distille offre une composition que la formule précédente représente sensiblement.

J'ai essayé de préparer cet hydrate en refroidissant l'acide du commerce; il se forme, au fond du vase, de petites masses opalines qui se développent peu à peu, de manière à envahir tout le liquide, et celui-ci se transforme

entièrement en une masse solide qui adhère fortement aux parois du creuset de platine; on peut dépouiller cette matière de son eau-mère en l'écrasant, à -50° , sur du papier à filtre qu'elle attaque peu; l'analyse montre que sa composition est celle du liquide qui lui a donné naissance; avec l'acide à 43,4, par exemple, j'ai trouvé dans la substance solide 43,1 d'anhydride; cette matière ne présente pas trace de cristallisation, elle ne fond pas à une température constante; tout porte à penser qu'elle est constituée par de l'hydrate à une molécule d'eau, empâté dans de la glace et formant une masse opaline plus ou moins homogène.

En se servant de liqueurs contenant une minime proportion d'anhydride, on obtient par refroidissement des matières butyreuses ayant la composition du liquide qui leur a donné naissance, mais auxquelles je n'ai trouvé ni point de fusion défini, ni forme cristalline propre.

Je crois pouvoir conclure de l'ensemble de ces recherches que l'acide fluorhydrique ne forme, dans les conditions de mes expériences, que l'hydrate à une molécule d'eau, HFl , H^2O , qui fond à -35° .

Oxyfluorures de tellure.

Le point précédent éclairci, j'ai traité de l'acide tellureux par de l'acide fluorhydrique pur, qui en dissout des quantités considérables. Pour se débarrasser de l'eau formée j'ai évaporé presque à sec; on obtient ainsi un liquide sirupeux qui, par refroidissement, se prend en une masse cristallisée transparente.

J'ai redissous cette matière dans de l'acide fluorhydrique (43,6 pour 100 d'anhydride), puis j'ai refroidi la liqueur obtenue à -20° ; il ne se dépose rien tout d'abord, mais au bout de quelques heures la sursaturation cesse et il se dépose des cristaux transparents analogues aux pré-

cédents mais bien distincts. Quelquefois ils s'accroissent autour d'un centre unique, de sorte que l'apparence générale est celle d'une demi-boule à cassure radiée. Ils se développent lentement au sein du liquide, il s'en forme même à la surface; ces derniers, quand ils sont assez volumineux, tombent au fond du creuset.

Ces cristaux transparents sont durs sous la spatule; on peut les sécher sur de la porcelaine poreuse sur laquelle on les écrase finalement pour les débarrasser aussi bien que possible du liquide sirupeux au sein duquel ils ont pris naissance, ce qui ne laisse pas de présenter quelque difficulté. Il m'a été cependant possible de bien séparer ces cristaux, comme le prouvent les analyses très concordantes que j'ai faites.

Analyse des fluorures de tellure. — La matière précédente peut contenir de l'acide tellureux, du fluorure de tellure et de l'acide fluorhydrique.

J'ai d'abord essayé une séparation de l'acide tellureux par la seule action de la chaleur. A cet effet, la matière pesée était placée dans une petite nacelle de platine et celle-ci dans un tube horizontal, traversé par un courant très lent d'hydrogène. Si l'on chauffe d'abord lentement, il se dégage une vapeur qui se condense sur les parois en un enduit solide; blanc, très déliquescent, qui doit être du fluorure tellurique : nous sommes en effet dans les conditions qui ont permis à Berzélius de l'obtenir. Il reste dans la nacelle une matière grisâtre qui se boursouffle vers la fin de la décomposition; mais jamais je n'ai obtenu ainsi d'acide tellureux pur, et la matière, traitée par de l'acide sulfurique, a toujours dégagé de l'acide fluorhydrique même au bout d'une chauffe prolongée. Il est bien certain qu'en continuant l'opération très longtemps et à température plus élevée, j'aurais réussi à ne plus avoir qu'une quantité de fluor négligeable, mais alors de l'acide tellureux aurait été entraîné. J'ai donc renoncé

à cette méthode et, si je l'ai rappelée, c'est qu'elle donne l'action de la chaleur sur la matière étudiée.

L'attaque par l'acide sulfurique dans un vase d'argent ne donne pas davantage de résultat. Si l'on veut avoir une absorption convenable de l'acide fluorhydrique, il faut effectuer l'opération dans un courant extrêmement lent de gaz, et avec aucun des fluorures purs sur lesquels j'ai opéré je n'ai réussi à obtenir le départ de tout le fluor.

Il m'a donc fallu recourir à une méthode par voie humide et voici celle que j'ai finalement adoptée :

La matière, bien séchée sur du papier, est traitée par une petite quantité d'eau dans un vase de platine; elle se décompose ainsi partiellement en donnant un dépôt laiteux formé par de l'acide tellureux hydraté, mais quatre à cinq gouttes d'acide nitrique suffisent à produire une dissolution complète; une quantité plus considérable précipite de l'acide tellureux anhydre et cristallisé qui s'attache aux parois de la capsule. Dans la dissolution, on introduit alors un morceau de nitrate d'argent solide, qui se dissout sans donner lieu à aucun précipité, ce qui n'aurait pas eu lieu si j'avais employé une dissolution, puisque, nous venons de le voir, la dilution de la liqueur amenait un précipité d'acide tellureux hydraté. Si l'on ajoute alors de l'oxyde d'argent humide, la liqueur se prend en masse, par suite de la formation du tellurite d'argent. Après avoir étendu la liqueur et s'être assuré qu'elle présente bien une réaction alcaline, on filtre et on lave le précipité à l'eau froide saturée d'oxyde d'argent. Quand le tellurite d'argent est bien dépouillé de fluorure, on précipite l'argent au moyen d'acide chlorhydrique, en ayant soin de n'en ajouter qu'un excès aussi faible que possible. Il arrive parfois que le liquide filtré, d'abord transparent, se trouble légèrement, mais le nouveau précipité qu'on sépare ainsi est négligeable. Quoiqu'il en soit, on sature par du carbonate de soude en excès,

on fait bouillir, et l'on ajoute lentement, sans interrompre l'ébullition, du chlorure de calcium étendu. Dans ces conditions, le précipité de fluorure et de carbonate se fait bien; il est grenu, partant, facile à filtrer et à laver. La matière est séchée, détachée du filtre qu'on brûle à part, pour réunir ses cendres à la matière principale; celle-ci est alors calcinée, puis traitée par de l'acide acétique étendu qui dissout le carbonate; on évapore à sec au bain-marie, et, en reprenant par l'eau, une nouvelle filtration sépare le fluorure de calcium pur qu'on pèse après calcination.

$2\text{TeFl}^4, 3\text{TeO}^2, 6\text{H}^2\text{O}$. — Les cristaux précédemment isolés, analysés par le procédé précédent, m'ont donné :

	I.	II.	III.	Moyenne.
Tellure...	63,56	64,6	»	64,08
Fluor	»	15,16	15,94	15,04

Soit, pour le rapport du nombre de molécules de tellure et de fluor $\frac{5}{8}$, ce qui conduit, pour représenter la substance, à essayer une formule de la forme :



En prenant $n = 6$, on a, pour composition,

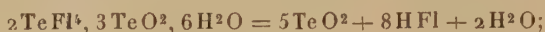
Tellure	64,25
Fluor.....	15,26

qui se rapproche aussi exactement qu'on peut le désirer de mes analyses. La substance est donc bien représentée par



On trouve d'ailleurs une vérification de cette formule en étudiant sur la substance l'action de la chaleur. Si l'on chauffe, en effet, très lentement la matière, elle devient grise, comme je l'ai dit plus haut; si on la pèse, au bout

de plusieurs heures, on constate que la perte de poids peut se calculer, en admettant que le résidu est constitué par de l'acide tellureux pur, d'après la formule



mais il faut chauffer d'abord avec une lenteur extrême, en maintenant pendant longtemps une température peu élevée, puis à la fin seulement, et pendant quelques instants, au voisinage du rouge sombre. En réalité, il reste toujours une trace de fluorure non décomposé; pour la faire disparaître, il faudrait vraisemblablement reprendre par l'eau et évaporer à sec de nouveau. Je ne l'ai pas fait, le résultat que j'ai obtenu m'ayant paru suffisamment approché : 977,5 de matière m'ont en effet donné un résidu de 789,5 au lieu de 785 qu'aurait exigé la formule.

$\text{TeFl}^4, \text{TeO}^2, 2\text{H}^2\text{O}$. — La liqueur sirupeuse qui a déposé l'oxyfluorure précédent est sursaturée par un nouvel oxyfluorure, moins riche en acide tellureux. Si, en effet, après avoir séparé les cristaux de l'oxyfluorure précédent qu'on a laissé se former pendant plusieurs jours, on vient à refroidir de nouveau la liqueur, et surtout si l'on exerce un frottement contre les parois de la capsule avec une spatule, il arrive fréquemment que tout se prend en une masse blanche, avec une élévation considérable de température. Si l'on sème alors, à la température ordinaire, un peu de la matière précédente sur du liquide pareil à celui qui lui a donné naissance, la cristallisation s'effectue lentement, si l'on n'agit pas, en donnant de petits cristaux blanc de lait, entrevus par Berzélius. Ils fondent bien plus facilement que le précédent oxyfluorure, ce qui augmente la difficulté pour les séparer du liquide dans lequel ils ont pris naissance. On y arrive cependant, comme le montrent les analyses concordantes ci-après :

	I.	II.	Moyenne.
Tellure.....	63,6	63,4	63,50
Fluor.....	18,4	18,7	18,55

Le rapport du nombre d'atomes de fluor et de tellure est ainsi très sensiblement 2, et l'on est conduit à essayer une formule du type $\text{TeFl}^4, \text{TeO}^2, n\text{H}^2\text{O}$. En faisant $n = 2$, on a la composition suivante :

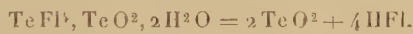
Tellure	64,0
Fluor.....	19,0

et la substance peut être représentée par la formule :



Cet oxyfluorure est, je l'ai dit plus haut, constitué par des cristaux très petits, laiteux, ce qui le distingue nettement du premier, formé de grandes aiguilles transparentes ayant 2^{cm} à 3^{cm} de longueur.

Soumis à l'action de la chaleur, il fond comme le précédent, puis se décompose en donnant un résidu d'acide tellureux et dégageant de l'acide fluorhydrique, suivant la formule



Il est décomposé par l'eau, en donnant de l'acide tellureux hydraté, mais se dissout dans l'eau aiguisée d'acide azotique. L'acide fluorhydrique le dissout avec un dégagement de chaleur considérable.

Fluorure de tellure. — Si dans la liqueur qui a déposé l'oxyfluorure précédent on fait arriver de l'acide fluorhydrique pur préparé par la décomposition du fluorhydrate de fluorure de potassium, et en maintenant la température à -23° , le liquide se trouble très légèrement, mais il ne se forme pas de cristaux. Si l'on refroidit à -50° , la matière reste en sursaturation, et elle ne cède

qu'à -70° ; elle se prend alors en une masse de cristaux transparents. Si on laisse la température se relever jusqu'à -28° et qu'on maintienne, comme je l'ai fait, cette température pendant longtemps, toute la masse solide ne disparaît pas; elle ne peut être constituée par de l'hydrate d'acide fluorhydrique, puisque celui-ci fond à -35° . D'ailleurs, si l'analyse ne nous donne pas exactement la composition de cette substance, en raison des difficultés que présente sa manipulation, les résultats sont cependant assez rapprochés pour permettre d'en trouver la formule. La matière, extraite et séchée à -30° sur du papier, a donné, en effet :

	I.	II.
Tellure.....	63,07	63,88
Fluor.....	»	35,49

Soit un atome de tellure pour 3,8 de fluor; il y a donc eu perte de fluor, ou bien je n'avais pas fait arriver assez d'acide fluorhydrique pour transformer une dernière trace d'acide tellureux. Il n'importe, la substance à laquelle je parvenais ainsi était certainement le fluorure de tellure qui correspond à :

Tellure.....	62,75
Fluor.....	37,25

Quant à du fluorhydrate de tellure, pas trace encore, et c'est le point que ces expériences avaient pour but d'établir. Je suis persuadé qu'il existe d'après les résultats qui m'ont été donnés par les composés haloïdes précédents, mais vraisemblablement à une température très basse, et il faudrait, pour l'obtenir, l'emploi d'acide fluorhydrique très concentré qu'on ne trouve pas dans le commerce, et qui ne peut être obtenu qu'avec un appareil qu'on n'a pas habituellement dans les mains.

COMBINAISONS DU BICHLORURE DE TELLURE AVEC D'AUTRES CHLORURES.

Dans le but de préparer des chlorures doubles, j'ai essayé de dissoudre le bichlorure de tellure, soit dans d'autres chlorures métalliques, comme ceux d'arsenic, d'étain, d'antimoine, soit dans d'autres dissolvants comme le chlorure de carbone, le chloroforme, le sulfure de carbone, le chlore liquide. Je n'ai obtenu que des résultats négatifs.

J'ai alors opéré simplement le mélange du bichlorure de tellure avec certains chlorures, et procédé par sublimation. Le procédé réussit bien, comme on sait, avec le chlorure d'aluminium; avec le perchlorure de fer je n'ai obtenu que des résultats négatifs; par contre le perchlorure de phosphore donne un chlorure double très net.

Chlorure double de tellure et de phosphore.

J'étais conduit tout naturellement à essayer la combinaison avec le perchlorure de phosphore. Baudrimont⁽¹⁾, en effet, a réussi à le combiner avec le chlorure de sélénium pour obtenir le composé $\text{SeCl}^4, 2\text{PhCl}^5$.

Si l'on prend du chlorure de tellure fondu, il dissout du perchlorure de phosphore, ce qui se fait facilement si l'on opère en chauffant juste assez pour maintenir la matière fondue, c'est-à-dire à $220^{\circ},5$, température de fusion du chlorure de tellure pur. Dans ces conditions, les pertes de perchlorure de phosphore sont très faibles, surtout si l'on a soin de le prendre en morceaux un peu gros. A mesure qu'on incorpore le chlorure phosphorique, la température s'élève; les pertes deviennent plus considérables, et il est bientôt impossible de maintenir la matière fondue. A ce moment, le chlorure de tellure a dissous environ le tiers de la quantité de chlorure de phosphore qui correspondrait à une combinaison à molécules

(1) *Ann. de Ph. et de Chim.*, 5^e série, t. II, p. 36.

égales. Si l'on continue à ajouter du chlore phosphorique, en faisant rentrer dans le mélange celui qui se condense à la partie supérieure du tube dans lequel se fait la réaction, on constate bien vite que, sous l'action de la chaleur, il se forme, à une petite distance du mélange, un anneau de matière orangée, cristalline, totalement différente par son aspect des deux chlorures d'où l'on est parti. Si l'on prend la matière non homogène résultant du mélange de molécules égales des deux chlorures et que, dans le but de séparer la substance rouge précédente, on la place au fond d'un petit matras, voici ce qu'on observe. Et d'abord, on a soin d'en étirer le col, de manière à rendre l'action de l'air aussi faible que possible. Enfin, pour bien caractériser les phénomènes qui se produisaient, je plaçais à côté du matras deux tubes contenant : l'un du chlorure de phosphore, l'autre du chlorure de tellure, et les trois vases étaient chauffés lentement au moyen du même bain d'huile.

Dans ces conditions, on constate que le mélange perd d'abord peu à peu de son poids par suite de la volatilisation d'une certaine quantité de chlorure phosphorique. Au bout d'un certain temps, se déposait sur les parois du matras, un enduit orangé cristallisé qui, au bout de quelques heures, constitue une couronne d'un centimètre d'épaisseur, sur laquelle pointent des cristaux constitués par des aiguilles prismatiques dont quelques-unes ont plus d'un centimètre de longueur. Pendant ce temps, dans le tube qui renferme le perchlorure de phosphore, celui-ci est allé se sublimer à 6^{cm} ou 7^{cm} du bain d'huile, tandis que le produit sublimé dans le matras est à 3^{mm} ou 4^{mm} seulement du même bain. Quant au tube à chlorure de tellure, il donne lieu aussi à un produit sublimé, qui est à peine jaune à chaud et d'un blanc de neige à froid. Ces seules considérations permettent déjà d'affirmer qu'on est en présence d'une combinaison.

A froid, la matière *orangée* reste *jaune serin*. Elle est très déliquescente; mise au contact d'une petite quantité d'eau elle produit le bruit d'un fer rouge comme Ph^2O^5 en donnant un liquide *incolore* et non jaune comme ferait TeCl^3 en liqueur chlorhydrique. Enfin, si l'on étend davantage la liqueur, il ne se précipite pas d'acide tellureux.

Si l'on sépare la substance jaune et qu'on la distille dans un vase plein d'air, elle se sublime en un enduit orangé à chaud, qui redevient jaune à froid, mais l'analyse montre qu'au bout d'un nombre répété de sublimations, il y a perte d'un peu de perchlorure de phosphore; la matière est donc dissociable par la chaleur et, si l'on veut la préparer bien pure, il faut n'effectuer les sublimations successives que dans des vases préalablement remplis de vapeur de chlorure phosphorique; il y a intérêt, en tous cas, à opérer dans des ballons de petite capacité.

Voici les résultats obtenus :

	I.	II.	III.
Tellure	32,14	»	»
Chlore	62,00	63,0	60,0
Phosphore . . .	4,39	»	»
	98,53		

La dernière analyse correspond à une matière qui avait été soumise à de nombreuses distillations successives sans prendre les précautions spéciales indiquées plus haut.

Ces résultats s'accordent assez bien avec la formule



Celle-ci correspond, en effet, à :

Tellure	34,20
Chlore	61,65
Phosphore	4,14
	99,99

La perte constatée dans l'analyse I tient à de l'eau; j'ai

dit, en effet, que la substance était extrêmement déliquescente, ce qui en rend le maniement très délicat.

La formule trouvée n'est pas analogue à celle annoncée par Baudrimont pour le chlorure de sélénium; mais ce savant n'a pas analysé la combinaison à laquelle celui-ci conduit; j'ai donc préparé cette matière en opérant au bain d'huile comme plus haut. J'ai bien obtenu les résultats indiqués au Mémoire, seulement, la substance que j'ai obtenue n'était pas rouge *cramoisi* à chaud comme il le dit, mais seulement orangée. Voici le résultat de mon analyse :

	Trouvé.	Théorie.
Sélénium.....	17,87	18,58
Chlore.....	73,90	74,21
Phosphore.....	6,80	7,2
	<u>98,57</u>	<u>99,99</u>

La matière correspond donc bien à la formule



Toutes ces préparations ont été effectuées avec du perchlorure de phosphore bien pur et, en particulier, bien dépouillé de toute trace d'oxychlorure par des distillations répétées.

Action de l'ammoniaque sur le bichlorure de tellure.

L'ammoniaque agit sur le bichlorure tellurique d'une manière différente suivant la température à laquelle on opère :

1° *Réduction totale.* — Si l'on fait passer un courant de gaz ammoniac bien sec sur du bichlorure de tellure maintenu entre 200° et 250°, la matière noircit immédiatement par suite de la mise en liberté du tellure. Le gaz employé était parfaitement desséché, grâce à son passage à travers une batterie de trois tubes de 1^m,20

remplis de chaux sodée. La réduction se faisait dans un tube horizontal, celui-là même qui avait servi à la préparation du chlorure de tellure par attaque du tellure métallique par le chlore. On se débarrassait ensuite du chlore en excès par un courant d'acide carbonique ou d'air bien sec. On évitait, de cette manière, les difficultés résultant du maniement d'une substance aussi déliquescente que le chlorure de tellure. Enfin le tube était chauffé au bain d'huile, ce qui permettait de le maintenir indéfiniment à une température donnée.

Dans ces conditions la réaction s'effectue lentement, ce qui est évidemment dû à ce fait que j'opérais sur du chlorure compact et fondu. Par exemple, dans un appareil qui renfermait 3^{gr}, 680 de matière, j'ai observé les augmentations de poids suivantes :

Au bout de 3 heures.....	0,325
» 6 heures.....	0,385
» 12 heures.....	0,485
» 15 heures.....	0,525
» 18 heures.....	0,785
» 24 heures.....	0,845
» 30 heures.....	0,885
» 48 heures.....	0,970

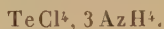
La réduction complète aurait été la suivante :



et, avec le poids de matière précédent, on aurait dû constater une augmentation de 1^{gr}, 01. Il peut, d'ailleurs, se perdre un peu de chlorhydrate d'ammoniaque, car, dès cette température, il y en a un peu d'entraîné qui se dépose dans les parties plus froides de l'appareil.

2° *Combinaison*. — A 0° l'action est totalement différente, et l'ammoniaque se combine avec le chlorure de tellure. Celui-ci, qui était parfaitement blanc, jaunit dès l'arrivée des premières bulles de gaz. En même temps, la

matière qui adhérerait très fortement au verre s'en détache; les petits fragments de chlorure qui absorbent d'abord l'ammoniaque sur une face seulement se roulent en spirales par suite de l'augmentation de volume qui accompagne la combinaison. Quand la réaction est complète, ce qui nécessite, dans ce cas encore, un temps très long, on obtient un produit qui n'est plus déliquescent comme l'était le chlorure de tellure. A la température ordinaire, il dégage de l'ammoniaque; traité par l'eau, il se décompose en donnant de l'acide tellureux et, par la potasse, il dégage de l'ammoniaque. L'analyse montre qu'il est constitué par une combinaison répondant à la formule



Elle a, en effet, donné :

	Trouvé.		Calculé.
	I.	II.	
Tellure.....	39,3	»	40,1
Chlore.....	43,0	43,2	43,8
Ammoniaque.	16,68	»	15,9
	98,98		99,8

Il n'y a pas lieu de s'étonner de ne pas trouver un résultat plus approché. Il peut, en effet, exister d'autres combinaisons contenant des quantités différentes d'ammoniaque, susceptibles de prendre naissance à la même température; enfin, il peut se faire un peu d'azoture.

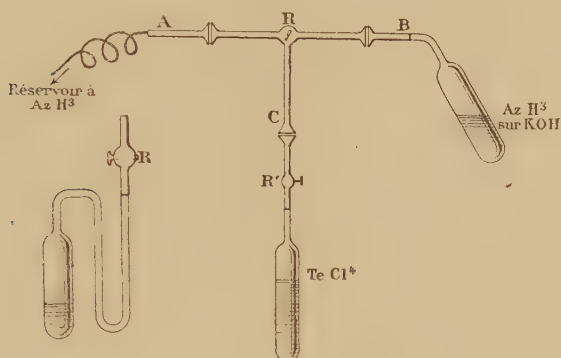
Si l'on chauffe ce chlorure ammoniacal, il noircit en dégageant de l'ammoniaque; puis, à température un peu plus élevée, il se forme un mélange de chlorhydrate d'ammoniaque et de protochlorure de tellure: ce dernier, bien reconnaissable à sa vapeur violet rouge caractéristique. Finalement, il se dégage un peu d'acide chlorhydrique

provenant de l'action de la chaleur sur le chlorhydrate d'ammoniaque.

3^e *Azoture de tellure.* — Si l'on opère à plus basse température, on peut obtenir combinaison du tellure et de l'azote. Voici dans quelles conditions :

Pour éviter la lenteur des expériences précédentes et me débarrasser du soin de maintenir des courants gazeux pendant longtemps, j'ai opéré non plus avec de l'ammoniaque gazeuse, mais avec l'ammoniaque liquide. L'appar-

Fig. 2 et 3.



reil qui m'a servi, et que représentent les *fig. 2 et 3*, était constitué par un robinet à trois voies en acier, pouvant être mis en relation au moyen de raccords à collier : d'une part, avec un récipient à ammoniaque liquide du commerce; de l'autre, avec un réservoir en verre contenant de la potasse monohydratée fondue; enfin, par la troisième branche, avec un tube en cristal épais destiné à contenir le chlorure de tellure sur lequel on veut agir.

Dans des expériences suivantes, je me suis servi d'un réservoir à chlorure un peu différent et représenté par la *fig. 3*. La douille, qui porte le réservoir à chlorure, est munie d'un robinet *R'*, en sorte qu'on pourra séparer ce

premier réservoir du reste du système sans pour cela laisser échapper l'ammoniaque qu'il renferme.

Cela étant, voici comment j'ai opéré pour remplir l'appareil des substances destinées à réagir : on commence par mettre en place le tube à potasse en le mastiquant sur une des branches du robinet, et l'on met A en relation avec le réservoir à ammoniaque; en manœuvrant convenablement R, le tube se remplit d'un mélange d'air et d'ammoniaque gazeuse; en purgeant l'appareil au moyen de R, on élimine très vite l'air par la troisième branche. Il est alors facile, en refroidissant, de faire distiller 30^{cc} à 40^{cc} d'ammoniaque liquide qu'on laisse sur la potasse fondue pendant plusieurs jours, de manière à assurer une dessiccation complète. On fixe ensuite le réservoir à chlorure, en tournant convenablement R; il est possible d'enlever la bouteille à ammoniaque, et de purger d'air le récipient à chlorure, comme on a fait pour celui à potasse; enfin, on remplace la bouteille par un manomètre à air libre.

Dès l'arrivée du gaz ammoniac sur le chlorure, celui-ci jaunit; on active l'attaque en le maintenant à -15° , ce qui amène la distillation de l'ammoniaque sur le chlorure, qui se gonfle de manière à tripler à peu près de volume, de telle sorte que celui qui est placé à la partie supérieure s'attaquant le premier, il se forme bientôt un bouchon qui empêcherait l'action de continuer; on détruit très facilement cet obstacle en séparant le manomètre pour laisser échapper un peu de gaz, ou plus simplement en refroidissant énergiquement le réservoir à potasse; il se produit ainsi une désagrégation de la surface et la matière se colle au tube sous la forme d'un enduit mince; très favorable à une attaque complète.

Si l'on abandonne alors l'appareil à lui-même, sans continuer à refroidir, il arrive fréquemment que la température s'élève à tel point qu'on peut difficilement le tenir dans

la main, ce qui, par parenthèse, est imprudent et très dangereux; en effet, ordinairement l'appareil éclate : le verre qui le forme est absolument pulvérisé, à ce point qu'on n'en peut retrouver trace. La rupture ne se produit, d'ailleurs, jamais que sur le tube à chlorure et non sur celui qui renferme l'ammoniaque liquide, ce qui met hors de cause toute espèce d'insuffisance de l'appareil, vis-à-vis de la pression de quelques atmosphères, qui correspond à la tension du gaz liquéfié.

La matière obtenue ainsi n'est pas homogène; on y distingue des parties jaune citron et d'autres qui sont blanchâtres : si l'on fait pénétrer un excès d'ammoniaque liquide, la matière se désagrège et il se rassemble au fond du tube une poudre jaune clair pendant que le manomètre indique une tension très inférieure à celle de l'ammoniaque liquide à la température à laquelle on opère. Avec une quantité convenable de ce liquide, on obtient exactement la tension du chlorhydrate d'ammoniaque ammoniacal qu'a étudié M. Troost (¹), et, en faisant varier la température, on retrouve tous les nombres qu'a déterminés ce savant.

Pour purifier cette matière, je l'ai lavée avec de l'ammoniaque liquide en utilisant précisément la propriété qu'a ce liquide de dissoudre le chlorhydrate d'ammoniaque. A cet effet, j'employais le réservoir deux fois recourbé, figuré plus haut, et par des décantations successives, suivies d'ouverture du robinet R', j'éliminais à chaque opération une partie du chlorhydrate d'ammoniaque qui se déposait en une poudre blanche au sortir de l'appareil. Pendant ces opérations, il faut éviter avec le plus grand soin que la température ne s'élève; la matière peut, en effet, contenir encore, au milieu du chlorhydrate d'ammoniaque, du chlorure non altéré ou simplement

(¹) *Comptes rendus*, t. LXXXVIII, p. 578.

combiné au gaz ammoniac; l'attaque brusque du premier ou la destruction rapide de la combinaison ammoniacale produit une élévation de température suffisante pour amener la destruction, avec explosion, de l'azoture formé. C'est à ce phénomène qu'il faut attribuer la rupture des appareils abandonnés à eux-mêmes, accident qui est fréquent, et se produit, même au bout d'une douzaine d'heures de contact. Sur dix tubes, deux seulement ont résisté; ils renfermaient, une fois le lavage terminé, une matière d'un beau jaune citron, partiellement collée aux parois du tube auquel elle adhère très fortement, mais qu'on en détache en immergeant le tube dans de l'eau. On lave cette substance avec de l'eau pour la débarrasser des dernières traces de chlorhydrate d'ammoniaque, puis avec de l'eau acidulée par un peu d'acide acétique; finalement, après nouveau lavage à l'eau, on la sèche dans le vide.

Voici la composition trouvée :

	I.	II.
Tellure.....	»	90,0
Azote.....	10,8	9,9

ce qui conduit à la formule TeAz . Cette formule correspond, en effet, à :

Tellure.....	90,0
Azote.....	10,0
	100,0

Cet azoture est friable, amorphe, il détone par le choc avec une extrême violence, en produisant un brouillard noir de tellure en poudre impalpable.

Soumis à l'action de la chaleur, il détone de la même manière vers 200° ; quelques milligrammes de cette matière, introduits dans un tube à essai et chauffés sur une

toile métallique, font explosion avec une violence telle que le tube est réduit en miettes et la toile déchirée.

L'azoture de tellure n'est attaquable ni par l'eau, ni par l'acide acétique étendu, ce qui m'a permis de le débarrasser des dernières traces d'ammoniaque. Il n'est pas soluble dans l'ammoniaque liquide. En présence de la potasse, il dégage tout son azote à l'état d'ammoniaque, de telle sorte qu'on peut doser ce gaz par la méthode de Boussingault, et c'est de cette manière qu'ont été obtenus les résultats précédents.

Données thermiques relatives à l'acide tellurique.

I. *Chaleur de dissolution de l'hydrate* $\text{TeO}_3, 3\text{H}_2\text{O}$. — J'ai dissous, au calorimètre, 10^{gr} de cet acide finement pulvérisé dans 400^{cc} d'eau. Voici le résultat des mesures faites :

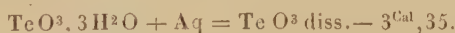
Température initiale	13°, 68
» finale.....	13°, 32
Abaissement observé.....	—0°, 36
Calorimètre en eau.....	3 ^{gr} , 17

La réaction a donc dégagé

$$-405,17 \times 0,36 = -0^{\text{Cal}}, 14586,$$

soit, pour la molécule, — 3^{Cal}, 35.

On a donc



II. *Chaleur de dissolution de* $\text{TeO}_3, \text{H}_2\text{O}$. — J'ai essayé de dissoudre au calorimètre de l'acide tellurique monohydraté; celui-ci était obtenu en chauffant à 100° pendant plusieurs heures de l'hydrate à 3 molécules d'eau : il en perd exactement deux.

Le monohydrate ainsi préparé, se dissout dans l'eau

avec une lenteur extrême : j'opérais sur 5^{gr} de matière et 400^{cc} d'eau et au bout de vingt minutes le tiers à peine de la matière s'était dissous : dans ces conditions la mesure ne pouvait donner de résultat.

Avec l'acide anhydre, je n'ai même pas tenté l'expérience, celui-ci ne se dissolvant que lentement dans l'eau bouillante.

III. *Chaleur de saturation par la potasse.* — J'ai traité 200^{cc} d'acide tellurique normal, contenant par suite 57^{gr},5 d'acide bihydraté par litre, par 200^{cc} de potasse également normale.

Voici les résultats d'une expérience :

Température moyenne initiale.....	13,575 ^o
» » finale.....	15,460
Élévation de température.....	+1,885

ce qui correspond au dégagement de 0^{Cal},7834; en rapportant à la molécule, on a



Sulfate de tellure. Son emploi pour le dosage du tellure.
Sulfates doubles.

Berzélius (1), le premier, a signalé que l'acide sulfurique concentré agissait, soit sur le tellure, en donnant une liqueur pourpre foncé, soit sur l'acide tellureux, en donnant une matière blanche qu'on obtient aussi, dit-il, sous la forme d'écailles nacrées en évaporant la liqueur pour chasser l'excès d'acide sulfurique. Malheureusement, Berzélius donne de ce composé nacré une formule fausse : $\text{TeO}_2, 2\text{SO}_3$.

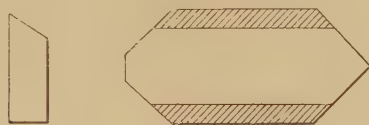
Depuis, Brauner, dans le but de fixer le poids atomique du tellure, a repris l'étude de ce corps dont il indique la

(1) *Traité de Chimie*, t. IV, p. 481.

formule véritable $2\text{TeO}^2, \text{SO}^3$. J'ai examiné cette substance dans le but de la faire servir au dosage du tellure.

On la prépare facilement en attaquant soit le tellure, soit l'acide tellureux par un mélange chaud d'acide nitrique et d'acide sulfurique : la dissolution se fait très régulièrement et il suffit ensuite d'évaporer lentement. Dès qu'on atteint une concentration suffisante, il se forme à la surface du liquide de belles écailles nacrées, qui tombent bientôt au fond. Peu à peu toute la liqueur s'évapore, et le sulfate reste sous la forme d'une masse légère ressemblant à de l'acide borique en paillettes. Vue au microscope, cette matière est formée par des cristaux très nets qui paraissent dériver d'un prisme droit (*fig. 4*), mais, la plupart du

Fig. 4.



temps, ils sont modifiés de manière à constituer des prismes allongés à six pans.

L'analyse de ce sulfate a donné :

	I.	II.	III.
Acide sulfurique.....	20,10	19,96	20,7
Tellure	63,90		63,5

et la formule $2\text{TeO}^2, \text{SO}^3$, avec $\text{Te} = 128$, correspond à

Acide sulfurique.....	20,00
Tellure	64,00

Parmi les analyses précédentes, les unes ont été faites en partant d'un poids donné de tellure, les autres en retirant, au contraire, le tellure d'un poids connu de sulfate ;

M.

5

de manière à éviter l'incertitude qui résulte de l'emploi du filtre taré, le tellure, bien lavé, était toujours recueilli finalement dans un vase de platine, desséché, puis pesé.

J'indiquerai plus loin avec détail les précautions minutieuses qu'il est nécessaire d'employer dans la préparation de ce sulfate pour obtenir des résultats d'une grande exactitude. La question de l'analyse de ce sulfate est en effet intimement liée à la détermination du poids atomique.

Action de la chaleur. — Le sulfate de tellure, et c'est là le point important de son histoire au point de vue des applications qu'on en peut faire, est un corps très stable, non hygrométrique, de sorte qu'il est très aisé de le débarrasser de l'acide sulfurique en excès qui a servi à le préparer. Sa décomposition, nulle à 440°, est extrêmement faible à 500°. Ces propriétés en font certainement le meilleur composé dans lequel il convient d'introduire le tellure pour le doser, et c'est de cette manière que toutes les analyses que j'ai eu à effectuer ont été faites.

La décomposition est beaucoup plus rapide dans le vide, comme le montre l'expérience suivante, que j'avais entreprise pour m'assurer que le sulfate ne contient pas d'eau de cristallisation. J'ai introduit un poids connu de matière au fond d'un tube en bon verre vert de 12^{mm} environ de diamètre intérieur et de 50^{cm} de longueur, puis, après avoir étranglé la partie médiane, j'ai recourbé le tube de manière à constituer un tube de Faraday; enfin, l'extrémité ouverte fut étirée à son tour et fermée après que le vide eut été fait dans l'appareil au moyen d'une pompe à mercure. Les choses étant ainsi disposées, j'ai chauffé le sulfate à la limite de résistance du verre, c'est-à-dire aux environs du rouge sombre seulement. La matière qui fond d'abord laisse dégager ensuite des bulles gazeuses; si l'on refroidit alors la deuxième branche avec un mélange d'acide chlorhydrique et de sulfate de soude, il s'y condense de belles aiguilles d'anhydride sulfurique. Au bout

d'une heure de chauffe, on sépare les deux parties du tube en fondant d'un coup de chalumeau la partie étranglée qui les sépare et l'on peut analyser séparément leur contenu.

On constate de cette manière : 1° que la branche refroidie contient de l'anhydride sulfurique pur; 2° qu'il reste encore de l'acide sulfurique dans la substance fondue qui occupe la place du sulfate primitif; que la matière ne contient pas trace d'eau.

Séparation du sélénium et du tellure. — L'emploi du sulfate de tellure permet, en particulier, une séparation très exacte du tellure et du sélénium. Dans une liqueur qui contient ces deux corps on peut, avec de l'acide sulfureux en présence d'acide chlorhydrique, les précipiter toutes deux. Pour les séparer ensuite, il suffit de les dissoudre, comme on ferait pour du tellure pur, et d'ajouter un excès d'acide sulfurique; on forme ainsi du sulfate de tellure. Le sélénium, dans ces conditions, ou ne donne pas de sulfate, ou celui-ci, qui est instable, disparaît entièrement par la calcination, *sans entraîner de tellure*. Voici, par exemple, les données d'une expérience où l'on avait mis en présence des poids très différents des deux éléments, de manière à rendre maxima les chances de perte par entraînement :

Sélénium.....	480,0
Tellure	43,0

J'ai trouvé par ma méthode :

soit	$2 \text{ TeO}_2, \text{SO}_3$	68,2
	Tellure	43,0

Sulfate double de potassium et de tellure. — On dissout du sulfate d'acide tellureux dans de l'acide sulfurique étendu, de manière à éviter la décomposition qui ne

manque pas de se produire dans l'eau, et l'on ajoute du sulfate de potasse à la liqueur chaude ainsi obtenue; la masse presque entière se prend par refroidissement en un lacis d'aiguilles feutrées de bisulfate de potasse. Si, après avoir séparé la liqueur-mère, on l'évapore dans le vide, il se dépose d'abord quelques cristaux de bisulfate, puis de belles houppes brillantes ressemblant à de l'iodure de cadmium. Elles ont donné à l'analyse :

	I.	II.
Tellure.....	44,28	44,4
Potassium.....	6,19	7,09
Acide sulfurique.....	29,2	»

ce qui correspond à 2 atomes de tellure de potassium et 2 molécules d'anhydride sulfurique.

La substance contient de l'eau et perd du poids quand on la chauffe modérément après avoir été bien séchée; il se dégage d'abord une molécule d'eau, puis, si l'on chauffe plus fort, il en part une seconde.

La composition de cette substance peut donc être représentée par la formule



qui correspond théoriquement à

Tellure.....	44,7
Potassium.....	6,81
Acide sulfurique.....	27,96

Sulfate double d'ammoniaque et de tellure. — Le sulfate d'ammoniaque se comporte comme celui de potasse. Le produit qu'il donne a sensiblement la même apparence et correspond à la formule



Voici le Tableau comparé de l'analyse et de la composition théorique :

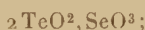
	Trouvé.		Théorie.
Tellure.....	45,4	45,5	45,8
Ammoniaque.....	2,9	»	3,1
Acide sulfurique.....	28,9	»	29,3

Séléniate de tellure. — L'acide sélénique se combine comme l'acide sulfurique avec l'acide tellureux; la préparation du composé se fait de la même manière, et il ressemble au sulfate, quoiqu'il soit un peu moins blanc. L'analyse a été faite en calcinant un poids donné du séléniate dans un courant de gaz carbonique; quand on opère lentement et avec précaution, la décomposition se produit d'une façon graduelle et sans projection de matière; l'acide sélénieux se dépose à une petite distance de la nacelle, de sorte qu'on peut doser le sélénium soit directement, soit par différence.

Les analyses ont donné :

	I.	II.	III.
Tellure.....	71,50	71,52	70,7
Sélénium.....	27,50	»	»

résultats qui correspondent à la formule



celle-ci donnerait comme nombres théoriques :

Tellure.....	71,5
Sélénium.....	28,5

On perd toujours un peu de sélénium entraîné malgré la précaution qu'on prend de faire barboter l'acide carbonique dans une dissolution de potasse pour en arrêter les dernières traces.

Tellurate de tellure. — Enfin, l'acide tellureux se dissout

aussi dans l'acide tellurique hydraté et, quand on évapore lentement la dissolution, il se dépose simultanément de petites sphères laiteuses constituées par de très fines aiguilles et des grands prismes d'acide tellurique hydraté. Les cristaux laiteux, séparés et séchés sur du papier, renferment de l'acide tellureux et de l'acide tellurique. Ils contiennent en effet :

Tellure : 76,8.

La formule $2\text{TeO}_2\text{TeO}_3$ correspond à 77 centièmes de tellure.

Chaleur de formation du sulfate de tellure.

Pour mesurer la chaleur de formation du sulfate de tellure, j'en ai dissous un poids déterminé dans la potasse.

Voici le détail d'une expérience :

Sulfate de tellure.....	1 ^{gr} , 293
Potasse normale.....	400 ^{cc}
Température initiale.....	15°, 70
Température finale.....	16°, 19
Élévation de température.....	0°, 49
Valeur eau du calorimètre.....	5, 17

La chaleur dégagée est donc

$$405,17 \times 0,49 = 0^{\text{Cal}}, 1985,$$

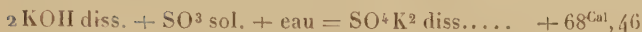
soit pour une molécule :

$$\frac{0,19853 \times 400}{1293} = 61^{\text{Cal}}, 4.$$

Or, on sait qu'on a :

2 KOH diss. + SO^3H^2 diss.....	31 ^{Cal} , 16
SO^3 diss. + H^2O liq. = SO^3H^2 liq.....	+ 19, 4
SO^3H^2 liq. + eau = SO^3H^2 diss.....	+ 17, 9

donc :



D'autre part, j'ai mesuré la chaleur de dissolution de l'acide tellureux dans la même potasse :

Poids d'acide tellureux	2 ^{gr} , 190
Potasse normale.	400 ^{cc}
Température initiale.	16°, 28
Température finale.	16°, 68
Élévation de température	0°, 40

On en déduit pour la chaleur dégagée, rapportée à la molécule :

$$\frac{405,17 \times 0,4 \times 160}{2,19} = 11^{\text{Cal}}, 38;$$

donc :



Des quatre relations :

$2 \text{ Te O}_2 \text{ sol. } + \text{ SO}_3 \text{ sol. } = 2 \text{ Te O}_2 \text{ SO}_3 \text{ sol.}$	$+ x$
$2 \text{ Te O}_2 \text{ sol. } + \text{ KOH diss. } = \text{ tellurite diss.}$	$+ 22,7$
$\text{SO}_3 \text{ sol. } + \text{ KOH diss. } = \text{ sulfate de potasse diss.}$	$+ 68,46$
$2 \text{ Te O}_2 \text{ SO}_3 \text{ sol. } + \text{ KOH diss. } = \text{ tel. diss. } + \text{ sul. de pot. diss. ..}$	$+ 61,4$

on déduit

$$x = 29^{\text{Cal}}, 82.$$

SUR LE POIDS ATOMIQUE DU TELLURE.

Le poids atomique du tellure a été déterminé pour la première fois par Berzélius en 1813 et le nombre qu'il a trouvé est celui qu'il indique encore dans le Tableau des poids atomistiques qu'il publia en 1828 ⁽¹⁾.

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 2^e série, t. XXXVIII, p. 427.

Le tellure que possédait Berzélius en 1813 était loin d'être pur : ce savant ignorait, en particulier, à cette époque, l'existence du sélénium qu'il ne découvrit qu'en 1817; aussi, dans de nouvelles recherches publiées en 1835 ⁽¹⁾, il reprit ses déterminations par les mêmes méthodes, mais en s'attachant à purifier son tellure. Pour cela faire, il décomposa du tellure de potassium par un courant d'air, puis il lavait, séchait et distillait le produit obtenu. Nous verrons, par la suite, qu'en séchant le tellure sans précautions spéciales, que Berzélius n'a pas dû prendre, car il les aurait indiquées, on donne naissance à de l'acide tellureux. Le tellure réduit en poudre extrêmement tenue était ensuite transformé en acide tellureux en le chauffant au bain-marie avec de l'acide nitrique; enfin dans un vase de platine recouvert d'un verre de montre; quand la masse était sèche, on élevait la température sans aller jusqu'au rouge, ce qui amenait la disparition d'une petite quantité de produits nitreux, et la destruction de l'acide tellurique qui avait pu se former. Berzélius dit que dans ces conditions il ne peut y avoir de perte par volatilisation; il a d'ailleurs fait une expérience dans une cornue de verre, afin de déterminer « jusqu'à quel point on peut être sûr qu'il ne s'est point volatilisé de tellure oxydé ». Mais il ne s'est pas assuré qu'il ne restait pas de tellure non oxydé dans sa matière, ce qu'il est pourtant presque impossible d'éviter, à moins de pousser la pulvérisation très loin; or cette opération présente de graves inconvénients au point de vue de la pesée. Quoi qu'il en soit, le nombre trouvé fut 128,28 et, *a priori*, l'habileté extraordinaire du chimiste suédois doit faire penser qu'il a su éviter les inconvénients que je viens de signaler.

En 1857, von Hauer, par la préparation et l'analyse du

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, t. LVIII, p. 129.

bromure double de potassium et de tellure KBr , TeBr^4 , a obtenu le nombre 127,93.

En 1879, Wills, reprenant les méthodes de Berzélius et de Hauer, a retrouvé sensiblement les nombres de ces savants : l'oxydation par l'acide nitrique lui a donné des résultats variant de 126,63 à 129,66; ceux qu'il a obtenus en employant l'eau régale sont compris entre 126,73 et 127,93. Comme on le voit, les écarts trouvés dans une même série de recherches sont très grands, puisque pour la première ils dépassent trois unités. Je laisse de côté les travaux moins importants de Clarke ⁽¹⁾, de Meyer et Seubert (1883), pour arriver au travail beaucoup plus considérable de M. Brauner ⁽²⁾ et à celui de M. L. Staudenmaier ⁽³⁾ qu'il est nécessaire d'analyser avec détails, si l'on veut éviter les causes d'erreurs auxquelles ils se sont exposés.

Expériences de Brauner. — Brauner a effectué cinquante-sept expériences réparties entre sept méthodes différentes :

- 1° Oxydation du tellure d'après la méthode de Berzélius;
- 2° Oxydation du tellure par l'eau régale;
- 3° Réduction de l'acide tellureux par l'acide sulfureux;
- 4° Transformation du tellure ou de l'acide tellureux en sulfate basique;
- 5° Synthèses des tellures d'or, de cuivre, d'argent;
- 6° Analyse du tétrabromure de tellure;
- 7° Analyse du dibromure.

Le tellure qui a servi à Brauner était extrait de tellure brut qu'il dissolvait dans l'eau régale et qu'il précipitait, par l'acide sulfureux, après élimination de l'acide nitrique.

(1) *Constitution of nature*, Part V. Washington, 1862.

(2) *Sitzungsberichte der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften Wien*, 1889, t. XCVIII, F. 26.

(3) *Zeitschrift für anorganischen Chemie*, t. X, F. 3 et 4, p. 189; 1895.

Il retirait 53 pour 100 de tellure précipité, et la liqueur restante était vert foncé.

Le précipité était transformé en tellure par fusion avec du cyanure de potassium, et le tellure reprécipité par un courant d'air, ce qui n'en donnait plus que 47,4 pour 100 : le reste était formé en majeure partie par du cuivre. Enfin le tellure obtenu était distillé dans l'hydrogène; il restait dans la nacelle qui le contenait au début de l'opération un faible résidu noir formé, dit Brauner, par du charbon et des tellures non volatils.

Le tellure recueilli formait une masse *fondue* et brillante, avec quelques aiguilles provenant de la destruction de l'hydrogène telluré.

Brauner sépare ainsi du tellure brut le cuivre, le plomb, mais il ne fait pas mention de l'antimoine que sa substance, étant donnée son origine, devait certainement contenir, en grande quantité peut-être, et qui est certainement le métal plus difficile à séparer. Il n'est, en particulier, pas bien sûr que la distillation d'un mélange de deux corps, qui fondent à des températures si voisines, amène une séparation complète, de sorte qu'il pouvait très bien arriver que le tellure distillé *fondue*, auquel il parvient en dernière analyse, renfermât encore de l'antimoine.

1° L'oxydation par l'acide nitrique a donné à Brauner des nombres variant de 124,8 à 127,6; il s'est aperçu qu'il est impossible d'oxyder complètement le tellure par ce procédé.

2° Dans l'emploi de l'eau régale, des pertes par volatilisation étant à craindre, Brauner opère dans un appareil de verre traversé par un *courant d'air pur*, et il fait barboter cet air au sortir de l'appareil, dans un laveur, puis dans un tube de Wills, enfin dans un verre. Tous ces vases jusqu'au dernier retiennent du tellure; il est donc vraisemblable qu'il en échappe à la condensation. En outre,

les traitements par l'eau régale dans des vases de verre lui ont toujours donné un *faible résidu* insoluble dans l'acide chlorhydrique et qui provenait évidemment de l'attaque des vases. Les résultats de cinq expériences varient de 125 à 126,4.

3° Les expériences de réduction de l'acide tellureux par l'acide sulfureux ne conduisent pas à des résultats concordant avec ceux qui précèdent, puisqu'elles donnent 127,5. Ici les causes d'erreur sont multiples : le tellure précipité entraîne, en effet, un peu d'acide sulfurique et même d'acide chlorhydrique (probablement à l'état de bichlorure), desquels on ne peut le débarrasser même par des lavages prolongés, et qui sont éliminés incomplètement par la calcination dans l'hydrogène, à 300°. Enfin et surtout la séparation du tellure exigeait l'emploi d'un disque de papier, ce qui suffit à enlever toute confiance dans les résultats des expériences.

Disons, en passant, que les nombres si différents trouvés en employant, dans deux expériences successives, le même tellure, montre combien est mal étayée la conclusion prématurée que tire Brauner de ses expériences; il ne les a d'ailleurs entreprises que dans le but de montrer que le tellure renferme d'autres éléments. Quand même le fait serait exact, ce que l'on ignore absolument, les considérations tirées des poids atomiques par Brauner ne mériteraient aucune créance; les expériences précédentes montrent assez par leur discordance que la méthode intervient au moins autant que les impuretés possibles dans la fixation définitive du résultat.

4° Je discuterai plus loin cette méthode que j'ai reprise.

5° Je ne m'arrêterai pas aux synthèses de tellurures métalliques; ils sont difficiles à obtenir avec les caractères de composés définis, et cela pour deux raisons que Brauner signale très bien. Ce sont, d'une part, la difficulté d'obtenir une combinaison complète du tellure pouvant rester

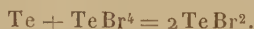
emprisonné dans la masse fondue, ou inversement du métal pouvant aussi échapper à la combinaison, et d'autre part, ces tellures maintenues à la température à laquelle s'effectue la combinaison subissent une dissociation qui dans les expériences de Brauner était hâtée par un courant d'acide carbonique qui traversait l'appareil. En sorte que l'expérience 22, par exemple, faite sur le tellure d'argent, lui donne les résultats suivants :

Au bout de 4 ^h	Te = 129,5
» 7 ^h	Te = 128,6
» 15 ^h	Te = 127,5

Je ne parle pas de l'expérience 23 où l'hydrogène remplace l'acide carbonique.

Des tellures métalliques, il n'y aurait, semble-t-il, rien autre à faire que de les préparer à l'état cristallisé, d'après la méthode de M. Margottet et d'essayer de les analyser.

6° Le tétrabromure qui a servi aux mesures était préparé en faisant agir sur du tellure un excès de brome. Pour éliminer l'excès de ce dernier et terminer l'attaque, car il est hors de doute que du tellure restait englobé dans du tétrabromure, Brauner plaçait la substance dans un tube de verre fermé à une extrémité et correspondant par l'autre avec une trompe à vide, le tube étant placé horizontalement dans un bain d'air et chauffé à 200°. Dans ces conditions, le tellure inattaqué décompose une partie du tétrabromure suivant la formule



Brauner admet que tout le bibromure formé se sépare du tétrabromure et, en outre, que ce dernier à cette température n'a pas de tension de dissociation. Il se contente, pour vérifier la pureté de son produit, de s'assurer qu'il est bien exempt d'oxybromure, en constatant qu'il se volatilise sans résidu. Je ferai remarquer, sur le pre-

mier point, que le bibromure fond à 210° et bout à 280° seulement dans le vide, et que, par conséquent, bien qu'il se sublime déjà à 200° , il est bien vraisemblable qu'il en reste encore, dans le produit final obtenu, en « *croûtes très compactes* ». Pour ce qui est de la décomposition du tétrabromure par la chaleur, je n'en veux d'autre preuve que cette phrase de Brauner lui-même : « Le tétrabromure ne peut être ni fondu, ni distillé, sans qu'il commence à se décomposer en bibromure et brome libre. » Ce fait est d'ailleurs mis en lumière par les résultats obtenus : suivant que le tétrabromure a été ou non distillé, on obtient des résultats très différents de 127,57 à 129,63. Une expérience a même donné 137,72. En laissant de côté cette dernière, on voit que les nombres trouvés sont d'autant plus faibles que l'action de la chaleur sur le tétrabromure a été maintenue plus longtemps ; l'expérience 53, dans laquelle le « bibromure a été sublimé assez longtemps pour donner un produit non décomposé en se sublimant », est précisément celle qui donne le plus petit nombre 127,57.

Seulement, comme Brauner accumule les expériences, en traitant toujours son bromure de la même manière ; que, d'autre part, les analyses sont faites avec un soin remarquable, il trouve des nombres qui s'écartent peu de leur moyenne 127,6 qu'il adopte.

7° Je répète ici ce que j'ai dit pour les tellures métalliques : il n'y a pas lieu de s'arrêter aux déterminations sur le bibromure, qui est une substance tellement hygroscopique « que chaque grain de poussière à l'air est transformé rapidement en tellure solide noir qui est englobé d'une goutte jaunâtre de solution aqueuse de tétrabromure ». Si l'on joint à cela qu'il dissout le tellure en toutes proportions, ce qui oblige à des distillations effectuées dans un gaz inerte, on ne sera pas surpris que les résultats varient de 130 à 133.

Expériences de M. Staudenmaier. — Ce savant a

préparé une grande quantité d'acide tellurique. Il opérait sur du tellure obtenu en précipitant du tellure brut par l'acide sulfureux. L'oxydation était faite avec de l'acide chromique, puis l'acide tellurique produit était précipité par l'acide nitrique dans lequel il est insoluble. Des cristallisations répétées permettent d'obtenir un acide très beau.

La méthode employée par Staudenmaier, pour déterminer le poids atomique du tellure, consistait à enlever à l'acide cristallisé $\text{TeO}_3, 3\text{H}_2\text{O}$:

1° $\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$, ce qui l'amène à l'état de TeO_2 ;

2° $\text{O}^3 + 2\text{H}_2\text{O}$, ce qui l'amène à l'état de tellure.

Chacune de ces expériences conduit à une valeur du poids atomique.

Enfin, comme vérification, Staudenmaier a réduit l'acide tellureux qu'il obtenait par l'hydrogène en présence de l'argent ; ce qui donne un troisième nombre.

Les deux premières transformations ont donné quatre nombres variant entre 127,05 et 127,2, et dont la moyenne est 127,1. La dernière, quatre nombres variant de 127,3 à 127,6.

Staudenmaier reconnaît que, dans son procédé, il n'est pas bien sûr, quelque précaution qu'il prenne, que son acide tellurique ne contient pas un peu d'eau-mère intercalée dans les cristaux.

Il signale qu'il est possible de calculer un poids atomique indépendant de cette cause d'erreur en combinant deux expériences effectuées sur la même matière et donnant l'une de l'acide tellureux, l'autre du tellure ; mais il ne fait pas ce calcul très simple et très important.

Prenons, par exemple, deux de ses expériences :

Acide
tellurique.

1 ^{er} , 7218.....	1 ^{er} , 1958 d'acide tellureux.
1 ^{er} , 2299.....	0 ^{er} , 6828 de tellure.

Staudenmaier déduit de la première $\text{Te} = 127,2$ et de la seconde $\text{Te} = 127,3$.

La proportion

$$\frac{17218}{12299} = \frac{11958}{x}$$

donne la quantité d'acide tellureux qu'on aurait obtenue dans la deuxième prise d'essai, soit 0^{gr},8541.

Dès lors le poids atomique du tellure, résultant de la combinaison des deux déterminations, est donnée par

$$\frac{8541}{\text{Te} + 32} = \frac{6828}{\text{Te}},$$

soit

$$\text{Te} = 127,55.$$

Le même calcul effectué pour les diverses expériences de Staudenmaier donne des nombres qui vont jusqu'à 127,74.

Nouvelles déterminations du poids atomique.

Les expériences précédentes semblent pécher par un point capital; ni Brauner, ni Staudenmaier ne semblent s'être préoccupés de n'employer que du tellure exempt de reproche. A la vérité, la préparation d'une telle matière, s'il fallait en préparer des masses comparables à celles qu'avaient ces deux savants, ne serait pas chose facile; mais il en est autrement si l'on ne cherche à en obtenir qu'une dizaine de grammes, quantité parfaitement suffisante pour une détermination de poids atomique.

J'ai employé pour y parvenir la décomposition de l'hydrogène telluré. M. Ditte a, en effet, montré ⁽¹⁾ que ce gaz présente un maximum de dissociation aux environs de 500°, d'où résulte un phénomène de volatilisation ap-

⁽¹⁾ *Annales scient. de l'École Normale sup.*, 2^e série, t. I, p. 293

parente et production de magnifiques aiguilles de tellure. Dès lors, celui-ci provenant non pas d'une distillation susceptible d'entraîner des éléments étrangers, mais de la décomposition d'un composé défini, représente, dans l'état actuel de nos connaissances, le tellure le plus pur qu'on puisse préparer; d'ailleurs, d'autre part, son état cristallisé semble bien indiquer qu'on a affaire à un corps pur. J'ai, en outre, fait des expériences comparatives en chauffant de l'antimoine et du bismuth dans des tubes placés à côté de tubes à tellure et remplis comme ceux-ci d'hydrogène; non seulement je n'ai jamais obtenu de cristaux, mais surtout je n'ai observé de dépôt métallique d'aucune espèce à la place où se forment toujours les aiguilles de tellure.

La préparation du tellure cristallisé est d'un rendement très faible. J'opérais sur des tubes de 2^{cm} à 3^{cm} de diamètre et de 30^{cm} à 35^{cm} de longueur, chacun d'eux renfermant 4^{gr} à 5^{gr} de tellure. Je les chauffais par groupe de quatre dans un creuset rempli de sable dont la partie inférieure était maintenue pendant quarante-huit heures à une température voisine de 600°. Chaque opération donnait environ 0^{gr}, 5 de tellure cristallisé.

La discussion que j'ai faite plus haut montre que les méthodes employées présentent toutes des causes d'erreur nombreuses. J'ai essayé, sur le tellure cristallisé, d'appliquer celles de ces méthodes qui m'ont paru les moins défectueuses, à savoir, la méthode du sulfate et la méthode de réduction de l'acide tellureux. J'ai constamment utilisé le sulfate pour le dosage du tellure : j'avais par suite grand intérêt à savoir s'il était possible d'obtenir avec lui des résultats meilleurs que ceux de Brauner sur ce sujet.

Emploi du sulfate de tellure.

Brauner a fait une dizaine d'expériences avec ce sulfate, il a trouvé des résultats très variables allant de 124 à 130;

une opération lui a même donné le nombre 136, il est vrai qu'elle correspond à l'emploi de vases de verre. Il résulte des expériences de Brauner que la préparation du sulfate de tellure dans des vases de verre conduit toujours à un poids atomique trop grand, et ce chimiste explique le fait en disant que, dans de tels vases, il faut chauffer à une température élevée pour amener la disparition de l'acide sulfurique en excès, en sorte qu'un peu de sulfate de tellure se trouve décomposé. On ne voit pas bien comment on peut s'assurer que de l'acide qui distille provient d'acide en excès ou de la décomposition du sulfate, mais le fait en soi n'a pas d'intérêt; il est, en effet, bien certain que l'évaporation de quantités relativement considérables d'acide sulfurique ne peut pas se faire sans inconvénient dans des vases de verre, et je n'ai employé que des vases de platine. Un reproche grave qu'on doit faire à Brauner, c'est d'avoir formé son sulfate en dissolvant l'acide tellureux dans l'acide chlorhydrique auquel on ajoute ensuite de l'acide sulfurique. Dans ces conditions, on peut perdre en évaporant à sec un peu de tellure, puisqu'on sait que l'acide chlorhydrique dissout le sulfate en donnant une liqueur jaune dont la couleur annonce bien la formation du chlorure; aussi j'ai toujours effectué la dissolution soit de l'acide tellureux, soit du tellure, dans l'acide sulfurique, sans employer d'acide chlorhydrique.

La dissolution de l'acide tellureux dans l'acide sulfurique peut se faire sans pulvérisation préalable de l'acide fondu, mais elle dure un temps tellement long que j'ai toujours réduit la matière en poudre au moins grossière; dans ces conditions, la formation du sulfate est très rapide.

Le tellure peut d'ailleurs être traité directement par l'acide sulfurique, puisqu'il s'y dissout, comme on sait, en donnant une magnifique liqueur pourpre qui se déco-

lore facilement par l'addition de quelques gouttes seulement d'acide nitrique, de manière à suivre les progrès de l'attaque. Comme celle-ci se fait avec de l'acide monohydraté, il se forme au fond du creuset un dépôt blanc sur lequel les filets pourpres, formés par l'attaque d'une très petite quantité de tellure resté emprisonné se voient très bien.

Quand ces filets pourpres ont cessé de se produire, on ajoute dans le creuset, et avec précaution, un peu d'eau, ce qui amène une dissolution complète. Si, par hasard, un peu de tellure avait échappé, on l'apercevrait alors.

Qu'il s'agisse de l'attaque de l'acide tellureux ou de celle du tellure, je me suis toujours astreint à obtenir une liqueur parfaitement limpide, signe d'une transformation totale. Enfin j'ai employé la quantité la plus faible possible d'acide sulfurique, de manière à diminuer le temps de l'évaporation de l'acide en excès. J'ai en effet constaté que s'il est nécessaire d'effectuer l'évaporation de grandes quantités d'acide sulfurique, le sulfate de tellure obtenu n'était pas parfaitement blanc, mais souillé par du platine provenant de l'attaque de la capsule : dans une opération où j'avais poussé les choses à l'extrême en attaquant un morceau de tellure fondu par de l'acide en grand excès, le vase perdit 10^{mg}.

La capsule était chauffée non pas directement, mais en la déposant dans une autre plus grande, également en platine, qui, étant seule exposée aux produits de la combustion du gaz, était seule salie. Enfin la capsule en expérience était recouverte par un verre de montre, de manière à s'assurer qu'il n'y avait pas de matière projetée.

Quand la masse eut été amenée presque à sec, elle fut chauffée à une température variant de 300° à 440°. Je me suis à cet effet servi d'un bain d'air, qui était simplement constitué par un grand creuset dans la partie médiane duquel on pouvait déposer la capsule sur un triangle. Le

tout était fermé par un couvercle au travers duquel passait le thermomètre dont le réservoir était placé à la hauteur de la capsule. Grâce à l'emploi d'un régulateur, on pouvait maintenir très facilement la température dans les limites que j'ai dites, ce qui est suffisant pour éliminer l'acide en excès, sans amener de décomposition du sulfate, comme le montre la constance du poids de la capsule au bout de quelques heures, bien qu'il me soit arrivé de maintenir l'application de la chaleur douze heures et plus.

Voici une expérience faite avec du tellure distillé :

Acide tellureux.....	1101,5
Sulfate obtenu	1377,5
Poids atomique.....	127,66

Le sulfate fut alors dissous et, sur une partie aliquote de la liqueur, l'acide sulfurique fut dosé. Le résultat obtenu rapporté à toute la matière a accusé 275^{mg} d'acide sulfurique au lieu de 276^{mg} obtenus par pesée directe. Nous touchons ici au défaut de la méthode, qui est son manque de sensibilité : si, en effet, on calcule le poids atomique au moyen du nombre 275^{mg}, on trouve

$$\text{Te} = 128,2.$$

Pour faire servir le sulfate à la détermination du poids atomique, il est donc nécessaire d'effectuer les pesées avec un soin extrême. Je me suis servi d'une bonne balance avec laquelle je pouvais compter sur le dixième de milligramme.

Il y a en outre avantage à opérer sur un poids un peu notable de tellure.

Voici le résultat de trois expériences :

Poids de tellure cristallisé.	Poids du sulfate obtenu.	Poids atomique.
790,2	1235,0	127,9
414,3	647,5	128,0
1098,3	1717,0	127,8

Réduction de l'acide tellureux par l'oxyde de carbone. — Staudenmaier a effectué la réduction de l'acide tellureux par l'hydrogène en présence de l'argent. J'ai repris ces déterminations; seulement j'ai employé comme réducteur l'oxyde de carbone qui agit comme l'hydrogène, ce que l'on pouvait prévoir en comparant les deux réactions



L'oxyde de carbone préparé à l'avance était placé dans un réservoir d'où l'on pouvait ensuite le faire sortir par déplacement.

L'acide tellureux était préparé soit en attaquant le tellure cristallisé par l'acide nitrique soit mieux en précipitant le bichlorure de tellure par de l'eau, ce qui donne naissance à de l'acide hydraté qu'on lave un peu, puis qu'on dessèche dans une capsule de porcelaine, pour le fondre ensuite dans une nacelle de platine à l'abri de l'oxygène. On obtient par ce dernier procédé un acide bien blanc qui ne peut renfermer d'acide tellurique que l'on réduit finalement en poudre fine. L'argent était obtenu par le procédé de Levöl. Pour faire une expérience, on mélangeait un poids connu d'acide tellureux avec de l'argent en grand excès, puis on plaçait le tout dans une nacelle de porcelaine qui ne devait être remplie qu'à moitié par le mélange; on recouvrait celui-ci avec de l'argent pur. Le tout étant convenablement desséché, on introduisait la nacelle encore chaude dans un petit vase bouché qui servait à la peser, puis on l'introduisait dans le tube à réduction dans lequel elle reposait par l'intermédiaire d'une lame de platine, afin d'éviter qu'elle se colle au tube quand il se ramollira. Pour éviter que celui-ci, qui était en verre peu fusible, se soufle, on l'enfermait dans une gaine de clinquant, retenue par des colliers en

fil de fer, en ayant soin toutefois de ménager une petite fente qui permettait de surveiller l'opération. On commençait par vider l'appareil d'air en y envoyant de l'oxyde de carbone sec et parfaitement exempt d'acide carbonique. Le gaz, à cet effet, passait, au sortir du réservoir qui le contenait, dans un tube à boules renfermant de la potasse, puis dans un tube en U plein de fragments de la même matière; la dessiccation était obtenue au moyen d'un tube à trois boules renfermant de l'acide sulfurique et d'un tube en U contenant de l'anhydride phosphorique supporté par des billes de porcelaine. Un tube témoin était placé à l'entrée du tube à réduction; une de ses branches était remplie de potasse solide et l'autre d'anhydride phosphorique : il ne varia pas de poids pendant toute la durée des expériences.

On allumait alors la grille placée au-dessous du tube à réduction et l'on chauffait graduellement pendant trois heures : il importe en effet de ne pas chauffer trop fort pour ne pas amener la fusion de l'acide tellureux qui s'agglutinerait avec le tellurure formé. Au bout de ce temps, on atteignait le rouge sombre : la réaction était terminée; le tube était resté parfaitement propre : on n'y voyait de dépôt ni de tellure, ni d'acide tellureux. Après refroidissement, on pesait la nacelle et l'on en déduisait la perte d'oxygène.

On évaluait d'ailleurs directement l'oxygène en faisant absorber l'acide carbonique produit par le système habituel des analyses organiques, en sorte qu'on avait une vérification.

On avait, dans deux expériences, pris la précaution de placer à côté de la nacelle en expérience une autre nacelle ne renfermant que de l'argent, et l'on s'assura qu'elle n'avait pas varié de poids.

Voici les résultats de quatre expériences :

M.

6.

Acide tellureux.	Perte de poids.	Acide carbonique.	Poids atomique.
743,2	118,8	543	127,8
1106,7	221,3	559,5	128,0
988,5	197	»	128,24
1312,5	263,0	»	127,75

En résumé, toutes mes déterminations, tant avec le sulfate d'acide tellureux qu'avec l'acide tellureux et l'oxyde de carbone m'ont donné un nombre plus élevé que celui admis jusqu'ici; il convient, je pense, d'attribuer ce résultat au tellure que j'ai employé; dans l'état actuel de nos connaissances, il est le plus pur qu'on sache préparer et il ne semble pas qu'il puisse contenir de matière étrangère, quelle qu'en soit la nature.

Le Tableau ci-dessous résume les résultats obtenus par les divers expérimentateurs qui se sont occupés de la question :

Berzélius, 1813	Oxydation	129,2
id. 1835	id.	128,28
Hauer, 1857	KBr, Te Br ⁴	127,93
Wills, 1879	{ Oxydation	126,63 à 129,66
	{ KBr, Te Br ⁴	126,73 à 127,93
Clarke, 1882	»	124,7
Meyer et Seubert, 1883.	»	125,0
Brauner (1), 1889	Oxydation	125,0
»	Te Br ⁴	127,66
Staudenmaier, 1895	Te O ³ , 3 H ² O	127,5
R. Metzner, 1898	Sulfate de tellure	127,9
»	Réduction de Te O ²	127,9

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS.

I. Pour le sélénium :

1° J'ai indiqué deux méthodes nouvelles et très avan-

(1) Je dois à mon ami A. Renault la traduction des Mémoires allemands considérables de Brauner, Redgers et Staudenmaier; je le prie d'agréer ici mes sincères remerciements.

tageuses pour préparer de grandes quantités d'acide sélénique : la première en oxydant l'acide sélénieux par l'acide permanganique, la seconde en électrolysant le séléniate de cuivre.

2° J'ai été ainsi amené à donner la préparation du séléniate de cuivre et à examiner ses propriétés principales.

3° J'ai préparé, parfaitement cristallisés, deux hydrates d'acide sélénique; j'ai étudié leurs propriétés et j'ai mesuré leurs constantes thermiques.

4° A l'aide de ces données, j'ai pu calculer d'une manière très approchée la chaleur de formation, qui est *négative*, de l'anhydride sélénique, à partir de l'acide sélénieux et de l'oxygène, ce qui m'a permis d'expliquer comment on n'obtient que des insuccès quand on essaye de le préparer.

5° J'ai mesuré les chaleurs de formation des séléniates de potassium, de sodium, de baryum, d'argent, de plomb et de cuivre.

6° J'ai préparé un sulfate d'acide sélénieux bien cristallisé et j'ai mesuré sa chaleur de formation.

II. Pour le tellure :

7° J'ai étudié les combinaisons des chlorure, bromure et iodure telluriques avec les hydracides correspondants.

8° J'ai préparé deux oxyfluorures et le fluorure de tellure.

9° A ce propos, j'ai découvert et étudié un hydrate d'acide fluorhydrique.

10° Combinaison du bichlorure de tellure avec le perchlorure de phosphore.

11° L'action de l'ammoniaque sur le bichlorure de tellure donne lieu, suivant les circonstances :

1° A une réduction totale de chlorure;

2° A une combinaison ammoniacale;

3° A la formation d'un azoture.

J'ai étudié ce dernier autant que le permet sa nature endothermique et ses propriétés très explosives.

12° J'ai fondé, sur l'emploi du sulfate de telluré, une méthode de dosage de ce corps qui permet d'obtenir des résultats d'une très grande exactitude et qui conduit à le séparer rigoureusement d'avec le sélénium.

13° J'ai préparé des combinaisons doubles du sulfate de tellure avec les sulfates d'ammoniaque et de potasse.

14° J'ai préparé les combinaisons que forment l'acide sélénique et l'acide tellurique avec l'acide tellureux.

15° J'ai mesuré la chaleur de dissolution de l'hydrate tellurique et sa chaleur de saturation par la potasse.

16° Enfin j'ai repris la détermination du poids atomique du tellure dont la valeur numérique est si controversée; j'ai discuté les différentes méthodes qui ont été employées antérieurement pour déterminer ce nombre. Mes expériences ont été basées : 1° sur l'emploi du sulfate de tellure, qui, à la condition d'apporter dans sa préparation et dans son emploi des précautions toutes particulières, m'a donné des résultats très concordants; 2° sur la réduction de l'acide tellureux par l'oxyde de carbone en présence de l'argent; les résultats fournis par les deux méthodes sont absolument concordants, et m'ont conduit à proposer le nombre 127,9 comme poids atomique du tellure.

Vu et approuvé :

Paris, le 10 mai 1898.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

G. DARBOUX.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 10 mai 1898.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

GRÉARD.

SECONDE THÈSE.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Spectroscopie.

Vu et approuvé :

Paris, le 10 mai 1898.

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
G. DARBOUX.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 10 mai 1898.

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
GRÉARD.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS,
25888 Quai des Grands-Augustins, 55.
